ZEITSCHRIFT
FÜR
KRISTALLOGRAPHIE

(KRISTALLGEOMETRIE, KRISTALLPHYSIK, KRISTALLCHEMIE)

BEGRÜNDET VON P. GROTH

HERAUSGEBER UND SCHRIFTLEITER

PROFESSOR DR. PAUL NIGGLI
ZÜRICH

*

SECHSUNDFÜNFZIGSTER BAND
MIT 223 TEXTFIGUREN UND 1 TAFEL

VERLAG VON WILHELM ENGELMANN IN LEIPZIG

Reprinted with the permission of Akademische Verlagsgesellschaft, Frankfurt

JOHNSON REPRINT CORPORATION
111 Fifth Avenue, New York, N.Y. 10003

JOHNSON REPRINT COMPANY LIMITED
Berkeley Square House, London, W. 1

First reprinting, 1965, Johnson Reprint Corporation

Printed in Germany

Lessing-Druckerei Wiesbaden

Inhaltsverzeichnis des sechsundfünfzigsten Bandes.

Heft III. (Geschlossen am 1. Juni 1921.)

Heft IV. (Geschlossen am 22. Juli 1921.)

Heft V. (Geschlossen am 25. Oktober 1921.)

Heft VI. (Geschlossen am 10. Januar 1922.)

I. Ist durch die Auslöschungsschiefe von vier Kristallplatten der Winkel der optischen Achsen eindeutig bestimmt?

Von

L. Weber in München.

Diese Frage wurde bekanntlich schon mehrfach behandelt. A. Beer[1]), J. Grailich[2]) und Th. v. Liebisch[3]) müssen vor allem genannt werden. Letzterer insbesondere hat durch seine Neubearbeitung[4]) der Beerschen Untersuchung, wonach aus den Auslöschungsrichtungen von vier Kristallplatten sich für den Winkel der optischen Achsen im allgemeinen neun Möglichkeiten[5]) ergeben, die herrschende Ansicht begründet und z. B. die Änderung eines diesbezüglichen Abschnittes in der physikalischen Kristallographie P. v. Groths[6]) veranlaßt.

Als ich es neulich unternahm, die Natur der sich nach A. Beer und Th. v. Liebisch ergebenden neun Lösungen näher zu studieren, kam ich auf ein recht eigentümliches Resultat. Um es herzuleiten, gehe ich vom Indexellipsoid aus. Die Aufgabe lautet demnach folgender Maßen. Das (dreiachsige) Indexellipsoid wird von vier zentralen, den Kristallplatten parallelen Ebenen geschnitten. Die Schnittfiguren sind Ellipsen, deren Hauptachsen den der Beobachtung zugänglichen vier Paaren von Auslöschungsrichtungen entsprechen. Hieraus

---

1) A. Beer: Über die Dispersion der Hauptschnitte zweiachsiger Kristallplatten, sowie über die Bestimmung der optischen Achsen durch Beobachtung der Hauptschnitte. Pogg. Ann. 1854, **91**, 279.

2) J. Grailich: Kristallogr.-optische Untersuchungen. Wien und Olmüz. 1858, 26ff.

3) Th. v. Liebisch: Über die Bestimmung der opt. Achsen durch Beobachtung der Schwingungsrichtungen ebener Wellen. N. Jahrbuch f. Mineral. 1886, I, 155.

4) Vgl. auch Th. v. Liebisch: Physikalische Kristallographie. Leipzig 1891, 476, § 81.

5) A. Beer (l. c. 282) sagt vorsichtiger, daß man »neun analytisch mögliche Achsenpaare« erhält, »von denen wenigstens eines reell ist«.

6) Vgl. 1. Aufl. 1876, 414 und 2. Aufl. 1885, 526 einerseits, dagegen 3. Aufl. 1895, 867f. und 4. Aufl. 1905, 716f. anderseits.

ist die Orientierung des Ellipsoides und die Lage der Kreisschnitte abzuleiten.

Zur Vereinfachung der Formeln wähle ich die Auslöschungsrichtungen einer beliebigen jener vier Platten zur x- bzw. y-Achse eines rechtwinkligen Koordinatensystems und mache dementsprechend die zugehörige Plattennormale zur z-Achse. Auf dieses Achsenkreuz bezogen lautet die Gleichung des Indexellipsoides

$$a_{11}x^2 + a_{22}y^2 + a_{33}z^2 + 2a_{23}yz + 2a_{31}zx = 1.$$

Eine andere Platte habe die Auslöschungsrichtung x' und y' und die Normale z'. Für die der Beobachtung zugänglichen Winkel, welche die $x'y'z'$-Richtungen im xyz-System festlegen, gelte das folgende Schema.

	x'	y'	z'
x	λ_1'	λ_2'	λ_3'
y	μ_1'	μ_2'	μ_3'
z	ν_1'	ν_2'	ν_3'

Wird nun die Gleichung des Indexellipsoides auf dieses neue $x'y'z'$-System bezogen, so muß wegen der vereinbarten Voraussetzungen der Koeffizient von $x'y'$ verschwinden d. h.

$$a_{11}\lambda_1'\lambda_2' + a_{22}\mu_1'\mu_2' + a_{33}\nu_1'\nu_2' + a_{23}(\mu_1'\nu_2' + \mu_2'\nu_1') + a_{31}(\nu_1'\lambda_2' + \nu_2'\lambda_1') = 0.$$

Für die weiteren Platten erhält man, wenn $x''y''z''$ und $x'''y'''z'''$ die entsprechenden Auslöschungsrichtungen und Plattennormalen sind, zwei analoge Gleichungen. Es ergibt sich also das Gleichungstripel

$$\begin{aligned}
&a_{11}\lambda_1'\lambda_2' + a_{22}\mu_1'\mu_2' + a_{33}\nu_1'\nu_2' + a_{23}(\mu_1'\nu_2' + \mu_2'\nu_1') \\
&\qquad + a_{31}(\nu_1'\lambda_2' + \nu_2'\lambda_1') = 0 \\
&a_{11}\lambda_1''\lambda_2'' + a_{22}\mu_1''\mu_2'' + a_{33}\nu_1''\nu_2'' + a_{23}(\mu_1''\nu_2'' + \mu_2''\nu_1'') \\
&\qquad + a_{31}(\nu_1''\lambda_2'' + \nu_2''\lambda_1'') = 0 \\
&a_{11}\lambda_1'''\lambda_2''' + a_{22}\mu_1'''\mu_2''' + a_{33}\nu_1'''\nu_2''' + a_{23}(\mu_1'''\nu_2''' + \mu_2'''\nu_1''') \\
&\qquad + a_{31}(\nu_1'''\lambda_2''' + \nu_2'''\lambda_1''') = 0.
\end{aligned}$$

Von den fünf Unbekannten a_{ik} können drei als Funktionen der beiden anderen berechnet werden. Dazu eignet sich aber nicht die Kombination a_{11}, a_{22} und a_{33}, weil die Determinante

$$|\lambda_1'\lambda_2' \quad \mu_1'\mu_2' \quad \nu_1'\nu_2'|$$

wegen der bekannnten Beziehung zwischen den Richtungskosinus dreier zueinander senkrechter Richtungen identisch verschwindet. Dagegen können

aber im allgemeinen etwa a_{22}, a_{33} und a_{23} als lineare Funktionen von a_{11} und a_{31} ermittelt werden. Hierfür ergeben sich, wenn nur je die erste Zeile einer jeden Determinante geschrieben und

$$|\mu_1'\mu_2' \quad \nu_1'\nu_2' \quad \mu_1'\nu_2'+\mu_2'\nu_1'| \equiv D$$

gesetzt wird, die Werte

$$\begin{aligned}
Da_{22} &= -|\lambda_1'\lambda_2' \quad \nu_1'\nu_2' \quad \mu_1'\nu_2'+\mu_2'\nu_1'|a_{11} \\
&\qquad -|\nu_1'\lambda_2'+\nu_2'\lambda_1' \quad \nu_1'\nu_2' \quad \mu_1'\nu_2'+\mu_2'\nu_1'|a_{31} \\
Da_{33} &= -|\mu_1'\mu_2' \quad \lambda_1'\lambda_2' \quad \mu_1'\nu_2'+\mu_2'\nu_1'|a_{11} \\
&\qquad -|\mu_1'\mu_2' \quad \nu_1'\lambda_2'+\nu_2'\lambda_1' \quad \mu_1'\nu_2'+\mu_2'\nu_1'|a_{31} \\
Da_{23} &= -|\mu_1'\mu_2' \quad \nu_1'\nu_2' \quad \lambda_1'\lambda_2'|a_{11} \\
&\qquad -|\mu_1'\mu_2' \quad \nu_1'\nu_2' \quad \nu_1'\lambda_2'+\nu_2'\lambda_1'|a_{31}.
\end{aligned}$$

In der letzten Gleichung verschwindet der Koeffizient von a_{11}. Beachtet man nun, daß sowohl

$$D \equiv |\mu_1'\mu_2' \quad \nu_1'\nu_2' \quad \mu_1'\nu_2'+\mu_2'\nu_1'| \equiv |\mu_1'\mu_2'+\nu_1'\nu_2' \quad \nu_1'\nu_2' \quad \mu_1'\nu_2'+\mu_2'\nu_1'| \equiv$$
$$-|\lambda_1'\lambda_2' \quad \nu_1'\nu_2' \quad \mu_1'\nu_2'+\mu_2'\nu_1'|$$

als auch

$$D \equiv |\mu_1'\mu_2' \quad \nu_1'\nu_2' \quad \mu_1'\nu_2'+\mu_2'\nu_1'| \equiv |\mu_1'\mu_2' \quad \mu_1'\mu_2'+\nu_1'\nu_2' \quad \mu_1'\nu_2'+\mu_1'\nu_2'| \equiv$$
$$-|\mu_1'\mu_2' \quad \lambda_1'\lambda_2' \quad \mu_1'\nu_2'+\mu_2'\nu_1'|$$

und setzt man D_i für jene Determinante, welche dadurch aus D hervorgeht, daß an Stelle der Glieder der i-ten Kolonne die Glieder $\nu_1'\lambda_2'+\nu_2'\lambda_1'$ gesetzt werden, so hat man

$$\begin{aligned}
Da_{22} &= -D_1 a_{31} + Da_{11} \\
Da_{33} &= -D_2 a_{31} + Da_{11} \\
Da_{23} &= -D_3 a_{31}.
\end{aligned}$$

pqr seien die Richtungskosinus einer Hauptachse des Indexellipsoides und ϱ bedeute das reziproke Quadrat des zugeordneten Achsenabschnittes (also eine Hauptlichtgeschwindigkeit). Mit Berücksichtigung der eben gefundenen Werte bestehen dann nach elementaren Sätzen der analytischen Geometrie die Gleichungen

$$\begin{aligned}
(a_{11}-\varrho)p + a_{31}r &= 0 \\
(Da_{11} - D_1 a_{31} - D\varrho)q - D_3 a_{31} r &= 0 \qquad \text{I} \\
Da_{31}p - D_3 a_{31} q + (Da_{11} - D_2 a_{31} - D\varrho)r &= 0.
\end{aligned}$$

Aus den beiden ersten Gleichungen kommt

$$p = -\frac{a_{31}}{a_{11}-\varrho} r \equiv -\varrho_p r$$

$$q = \frac{D_3 a_{31}}{Da_{11} - D_1 a_{31} - D\varrho} r \equiv \varrho_q r$$

oder nach ϱ aufgelöst

$$\varrho = \frac{a_{11}\varrho_p - a_{31}}{\varrho_p} \quad \text{bzw.} \quad \varrho = \frac{D a_{11}\varrho_q - D_1 a_{31}\varrho_q - D_3 a_{31}}{D\varrho_q} \tag{II}$$

Hieraus findet man wegen der Gleichheit der beiden ϱ-Werte durch einfache Rechnung

$$\varrho_q = \frac{D_3\varrho_p}{D - D_1\varrho_p}.$$

Damit sind p, q und ϱ als Funktionen von r und ϱ_p ausgedrückt. Ihre Substitution in die dritte Gleichung von I führt zur Bestimmung von ϱ_p auf die Gleichung dritten Grades

$$D D_1\varrho_p^3 - (D^2 + D_3^2 - D_1 D_2)\varrho_p^2 - D(D_1 + D_2)\varrho_p + D^2 = 0. \tag{III}$$

Es wird sich weiterhin (vgl. die Diskussion der Gleichung VIII) zeigen, daß diese Gleichung drei reelle Wurzeln ϱ_p', ϱ_p'' und ϱ_p''' hat, die nicht alle das gleiche Vorzeichen besitzen. Algebraischen Sätzen gemäß sind also zwei und nur zwei derselben positiv oder negativ, je nachdem $DD_1 > 0$ oder $DD_1 < 0$.

Dies vorausgesetzt ergibt sich zunächst, daß wegen

$$p = -\varrho_p r \qquad q = \frac{D_3\varrho_p}{D - D_1\varrho_p} r \qquad p^2 + q^2 + r^2 = 1$$

jedem Wert von $\varrho_p = \varrho_p'$, ϱ_p'', ϱ_p''' eine eindeutig bestimmte Gerade zugeordnet ist (Hauptachsen des Indexellipsoides), auf welchen das Indexellipsoid je einen Abschnitt erzeugt, dessen reziprokes Quadrat nach Gleichung II gegeben ist durch

$$\varrho^{(i)} = \frac{a_{11}\varrho_p^{(i)} - a_{31}}{\varrho_p^{(i)}}$$

Die $\varrho^{(i)}$-Werte seien nun so numeriert, daß mit Berücksichtigung des Vorzeichens

$$\varrho' > \varrho'' > \varrho'''.$$

Die zugehörigen $\varrho_p^{(i)}$-Werte sollen durch $\bar{\varrho}_p^{(i)}$ bezeichnet sein. Man erhält dann für den Winkel der optischen Achsen

$$tg V = \sqrt{\frac{\varrho' - \varrho''}{\varrho'' - \varrho'''}} = \sqrt{\frac{\dfrac{a_{11}\bar{\varrho}_p' - a_{31}}{\bar{\varrho}_p'} - \dfrac{a_{11}\bar{\varrho}_p'' - a_{31}}{\bar{\varrho}_p''}}{\dfrac{a_{11}\bar{\varrho}_p'' - a_{31}}{\bar{\varrho}_p''} - \dfrac{a_{11}\bar{\varrho}_p''' - a_{31}}{\bar{\varrho}_p'''}}}$$

$$= \sqrt{\frac{\bar{\varrho}_p' - \bar{\varrho}_p''}{\bar{\varrho}_p'' - \bar{\varrho}_p'''} \cdot \frac{\bar{\varrho}_p'''}{\bar{\varrho}_p'}}.$$

Das Gesetz, welches die Beziehung der $\overline{\varrho_p}^{(i)}$-Werte zu den gegebenen $\varrho_p^{(i)}$-Werten angibt, ist ohne weiteres nicht bekannt. Es sind darum sechs verschiedene Fälle denkbar, die mit ihren jedesmal zugeordneten Werten von tg V in der folgenden Tabelle aufgeführt sind. Vorausgesetzt wird dabei, daß $\varrho_p' > \varrho_p'' > \varrho_p'''$.

	Dem Tripel $\overline{\varrho_p}'$, $\overline{\varrho_p}''$, $\overline{\varrho_p}'''$ in dieser Anordnung entspricht das Tripel	$tg^2 V =$	Die Gleichung III hat nur eine negative Wurzel d. h. $DD_1 > 0$	Die Gleichung III hat nur eine positive Wurzel d. h. $DD_1 < 0$
1.	ϱ_p' ϱ_p'' ϱ_p'''	$\frac{\varrho_p' - \varrho_p''}{\varrho_p'' - \varrho_p'''} \cdot \frac{\varrho_p'''}{\varrho_p'}$	$tg V = m_1' i$	$tg V = m_1'' i$
2.	ϱ_p' ϱ_p''' ϱ_p''	$\frac{\varrho_p' - \varrho_p'''}{\varrho_p''' - \varrho_p''} \cdot \frac{\varrho_p''}{\varrho_p'}$	$tg V = m_2' i$	$tg V = m_2''$
3.	ϱ_p'' ϱ_p''' ϱ_p'	$\frac{\varrho_p'' - \varrho_p'''}{\varrho_p''' - \varrho_p'} \cdot \frac{\varrho_p'}{\varrho_p''}$	$tg V = \frac{1}{m_2'} i$	$tg V = \frac{1}{m_2''}$
4.	ϱ_p'' ϱ_p' ϱ_p'''	$\frac{\varrho_p'' - \varrho_p'}{\varrho_p' - \varrho_p'''} \cdot \frac{\varrho_p'''}{\varrho_p''}$	$tg V = m_3'$	$tg V = m_3'' i$
5.	ϱ_p''' ϱ_p' ϱ_p''	$\frac{\varrho_p''' - \varrho_p'}{\varrho_p' - \varrho_p''} \cdot \frac{\varrho_p''}{\varrho_p'''}$	$tg V = \frac{1}{m_3'}$	$tg V = \frac{1}{m_3''} i$
6.	ϱ_p''' ϱ_p'' ϱ_p'	$\frac{\varrho_p''' - \varrho_p''}{\varrho_p'' - \varrho_p'} \cdot \frac{\varrho_p'}{\varrho_p'''}$	$tg V = \frac{1}{m_1'} i$	$tg V = \frac{1}{m_1''} i$

Was folgt hieraus?

1. Die Wurzel der Gleichung III, welche dem Wert $\varrho'' = 1/b^2$ entspricht, kann zum vorneherein angegeben werden. Sie ist nämlich (vgl. die Zeilen 2, 3, 4 und 5 der Tabelle) die größte positive (ϱ_p') resp. die dem absoluten Werte nach größte negative (ϱ_p'''), je nachdem III eine oder zwei negative Wurzeln hat. Dadurch ist die Ebene der optischen Achsen eindeutig bestimmt.

2. Die beiden Richtungen, welche der a- bzw. c-Achse[1]) entsprechen, sind ebenfalls bestimmt, mit der Zweideutigkeit aber, daß es unentschieden bleibt, welche derselben als a- bzw. c-Achse zu wählen ist.

---

1) Um Mißverständnissen vorzubeugen, bemerke ich, daß ich hier und im folg unter a- bzw. b- und c-Achse die drei Hauptachsen des Indexellipsoides verstehe, au: denen die Fläche bekanntlich Abschnitte von der Länge $1/a$, $1/b$ und $1/c$ erzeugt.

3. V ist der Winkel, welchen die optischen Achsen mit der ϱ'''-Richtung d. h. der c-Achse bilden. Die beiden aus der Rechnung folgenden Werte sind komplementär. Da aber die c-Achse im einen Fall im Vergleich zur c-Achse im andern Fall in der zur b-Achse normalen Ebene um 90° gedreht ist, so sind die optischen Achsen bezüglich ihrer Lage im Kristall absolut eindeutig bestimmt.

Diese drei Tatsachen kann man am kürzesten in dem einen Satze zusammenfassen: Durch die Auslöschungsschiefe von vier orientierten Kristallplatten ist die Lage der drei Hauptschwingungsrichtungen und der optischen Achsen eindeutig bestimmt. Unentschieden bleibt nur, ob der Charakter der Doppelbrechung positiv oder negativ sei.

Von den singulären Fällen dieses Problems bieten insbesondere jene, welche sich bei monoklinen Kristallen einstellen, praktisches Interesse. Wählt man nämlich die Orthodiagonale zur y-Achse und zwei beliebige, in der Symmetrieebene gelegene, zu einander normale Richtungen zur x- und z-Achse, so bekommt das Indexellipsoid die Gleichung

$$a_{11}x^2 + a_{22}y^2 + a_{33}z^2 + 2a_{31}zx = 1.$$

Unter den nämlichen Voraussetzungen wie oben ergibt dann die Beobachtung der Auslöschungsschiefe von zwei Platten

$$a_{11}\lambda_1'\lambda_2' + a_{22}\mu_1'\mu_2' + a_{33}\nu_1'\nu_2' + a_{31}(\nu_1'\lambda_2' + \nu_2'\lambda_1') = 0$$

und

$$a_{11}\lambda_1''\lambda_2'' + a_{22}\mu_1''\mu_2'' + a_{33}\nu_1''\nu_2'' + a_{31}(\nu_1''\lambda_2'' + \nu_2''\lambda_1'') = 0.$$

Nun kann man wie zuvor verfahren d. h. a_{22} und a_{33} als Funktionen von a_{11} und a_{31} berechnen. Die III entsprechende Gleichung zerfällt in einen linearen und einen quadratischen Faktor, und die Diskussion zeigt, daß im monoklinen System zwei unabhängige Beobachtungsreihen zur eindeutigen Lagebestimmung der Hauptschwingungsrichtungen und der optischen Achsen hinreichen, gleichgültig ob die Dispersion der optischen Achsen geneigt, horizontal oder gekreuzt sei[1]).

Sind die vorstehenden Entwicklungen und die daraus gezogenen Schlüsse richtig, so müssen sie sich auch durch Diskussion jener Gleichungen ergeben, die Th. v. Liebisch aufgestellt hat. Daß dem so ist, möchte ich im folgenden zeigen (unter teilweiser Anlehnung an die Liebischsche Bezeichnungsweise).

Bezogen auf ein rechtwinkliges[2]) Achsensystem, dessen Lage im Kristall

---

1) Vgl. Th. v. Liebisch, N. Jahrb. f. Min. 1886, I, 161f. Vgl. darüber auch meine Mitteilung in dieser Zeitschrift Bd. **56**, S. 96.

2) Th. v. Liebisch bezieht die Formeln auf das schiefwinklige, kristallogr. Achsensystem.

erst weiterhin genauer bestimmt werden soll, seien $\alpha_1 \beta_1 \gamma_1$ bzw. $\alpha_2 \beta_2 \gamma_2$ die unbekannten Richtungskosinus der optischen Achsen A_1 und A_2 und $\lambda_1 \mu_1 \nu_1$ bzw. $\lambda_2 \mu_2 \nu_2$ die Indizes der beiden, einer bestimmten Fortpflanzungsrichtung N zugeordneten Schwingungsebenen S_1 und S_2. Diese Ebenen halbieren bekanntlich den Winkel der beiden Ebenen T_1 und T_2, welche die gemeinsame Wellennormale N mit den optischen Achsen A_1 und A_2 verbinden. S_1 und S_2 sind daher harmonisch konjugiert in bezug auf T_1 und T_2, und zwischen den genannten 4×3 Richtungskosinus bestehen die Gleichungen

$$(\lambda_1 + \tau\lambda_2)\alpha_1 + (\mu_1 + \tau\mu_2)\beta_1 + (\nu_1 + \tau\nu_2)\gamma_1 = 0$$
$$(\lambda_1 - \tau\lambda_2)\alpha_2 + (\mu_1 - \tau\mu_2)\beta_2 + (\nu_1 - \tau\nu_2)\gamma_2 = 0.$$

Darin bedeutet τ eine Konstante. Ihre Elimination ergibt

$$2\lambda_1\lambda_2\alpha_1\alpha_2 + 2\mu_1\mu_2\beta_1\beta_2 + 2\nu_1\nu_2\gamma_1\gamma_2 + (\lambda_1\mu_2 + \lambda_2\mu_1)(\alpha_1\beta_2 + \alpha_2\beta_1)$$
$$+ (\mu_1\nu_2 + \mu_2\nu_1)(\beta_1\gamma_2 + \beta_2\gamma_1) + (\nu_1\lambda_2 + \nu_2\lambda_1)(\gamma_1\alpha_2 + \gamma_2\alpha_1) = 0. \quad \text{IV}$$

Werden nun die beiden Auslöschungsrichtungen der Platte zur x- und y-Achse und folglich die Plattennormale N zur z-Achse gewählt, so ist etwa

$$\lambda_1 = 0 \quad \mu_1 = 1 \quad \nu_1 = 0$$
$$\lambda_2 = 1 \quad \mu_2 = 0 \quad \nu_2 = 0$$

und die Gleichung IV reduziert sich auf

$$\alpha_1\beta_2 + \alpha_2\beta_1 = 0. \quad \text{V}$$

Bezogen auf dieses soeben festgelegte Achsenkreuz seien die Auslöschungsrichtungen von drei weiteren Platten

$$\lambda_1' \ \mu_1' \ \nu_1' \qquad \lambda_2' \ \mu_2' \ \nu_2'$$
$$\lambda_1'' \ \mu_1'' \ \nu_1'' \qquad \lambda_2'' \ \mu_3'' \ \nu_2''$$
$$\lambda_1''' \ \mu_1''' \ \nu_1''' \qquad \lambda_2''' \ \mu_2''' \ \nu_2'''$$

Nach Analogie mit IV und mit Rücksicht auf V hat man also

$$\alpha_1\beta_2 + \alpha_2\beta_1 = 0$$

$$2\lambda_1'\lambda_2'\alpha_1\alpha_2 + 2\mu_1'\mu_2'\beta_1\beta_2 + 2\nu_1'\nu_2'\gamma_1\gamma_2$$
$$+ (\mu_1'\nu_2' + \mu_2'\nu_1')(\beta_1\gamma_2 + \beta_2\gamma_1) + (\nu_1'\lambda_2' + \nu_1'\lambda_2')(\gamma_1\alpha_2 + \gamma_2\alpha_1) = 0$$

$$2\lambda_1''\lambda_2''\alpha_1\alpha_2 + 2\mu_1''\mu_2''\beta_1\beta_2 + 2\nu_1''\nu_2''\gamma_1\gamma_2$$
$$+ (\mu_1''\nu_2'' + \mu_2''\nu_1'')(\beta_1\gamma_2 + \beta_1\gamma_2) + (\nu_1''\lambda_2'' + \nu_2''\lambda_1'')(\gamma_1\alpha_2 + \gamma_2\alpha_1) = 0$$

$$2\lambda_1'''\lambda_2'''\alpha_1\alpha_2 + 2\mu_1'''\mu_2'''\beta_1\beta_2 + 2\nu_1'''\nu_2'''\gamma_1\gamma_2$$
$$+ (\mu_1'''\nu_2''' + \mu_2'''\nu_1''')(\beta_1\gamma_2 + \beta_2\gamma_1) + (\nu_1'''\lambda_2''' + \nu_2'''\lambda_1''')(\gamma_1\alpha_2 + \gamma_2\alpha_1) = 0.$$

Von speziellen Fällen abgesehen ist $\alpha_1 \alpha_2$ von null verschieden. Man darf daher sämtliche Gleichungen des letzten Systems hierdurch dividieren[1]) und bekommt, falls man

$$\frac{\beta_i}{\alpha_i} = y_i \quad \text{bzw.} \quad \frac{\gamma_i}{\alpha_i} = z_i \qquad (i = 1,2)$$

setzt, zunächst aus der ersten Gleichung

$$y_1 = -y_2 \tag{VI}$$

und aus den drei weiteren Gleichungen mit Berücksichtigung der letzteren Beziehung

$$-2\mu_1'\mu_2'y_2^2 + 2\nu_1'\nu_2'z_1z_2 + (\mu_1'\nu_2' + \mu_2'\nu_1')(z_1 - z_2)y_2 + (\nu_1'\lambda_2' + \nu_2'\lambda_1')(z_1 + z_2) + 2\lambda_1'\lambda_2' = 0$$

$$-2\mu_1''\mu_2''y_2^2 + 2\nu_1''\nu_2''z_1z_2 + (\mu_1''\nu_2'' + \mu_2''\nu_1'')(z_1 - z_2)y_2 + (\nu_1''\lambda_2'' + \nu_2''\lambda_1'')(z_1 + z_2) + 2\lambda_1''\lambda_2'' = 0$$

$$-2\mu_1'''\mu_2'''y_2^2 + 2\nu_1'''\nu_2'''z_1z_2 + (\mu_1'''\nu_2''' + \mu_2'''\nu_1''')(z_1 - z_2)y_2 + (\nu_1'''\lambda_2''' + \nu_2'''\lambda_1''')(z_1 + z_2) + 2\lambda_1'''\lambda_2''' = 0.$$

Die Determinante

$$D \equiv |\mu_1'\mu_2' \quad \nu_1'\nu_2' \quad \mu_1'\nu_2' + \mu_2'\nu_1'|$$

verschwindet nicht identisch. Es ist deshalb im allgemeinen möglich aus dem letzten Gleichungstripel y_2^2, $z_1 z_2$ und $(z_1 - z_2)y_2$ als eindeutige lineare Funktionen von $(z_1 + z_2)$ zu berechnen. Mit Rücksicht auf die Identität

$$\lambda_1^{(i)}\lambda_2^{(i)} + \mu_1^{(i)}\mu_2^{(i)} + \nu_1^{(i)}\nu_2^{(i)} = 0$$

lauten dieselben

$$\begin{aligned} -4Dy_2^2 &= -2D_1(z_1 + z_2) + 4D \\ 4Dz_1z_2 &= -2D_2(z_1 + z_2) + 4D \\ D(z_1 - z_2)y_2 &= -D_3(z_1 + z_2), \end{aligned} \tag{VII}$$

wenn D_1, D_2 und D_3 die früher definierten Determinanten bezeichnen. Nun kann man y_2 eliminieren, indem man das Quadrat der dritten Gleichung von VII durch die erste Gleichung dividiert. Man findet so

$$D(z_1 - z_2)^2 = 2\frac{D_3^2(z_1 + z_2)^2}{D_1(z_1 + z_2) - 2D}.$$

Addiert man hierzu die zweite Gleichung von VII, so erhält man für $(z_1 + z_2)$ die Gleichung dritten Grades[2])

$$f(z_1 + z_2) \equiv DD_1(z_1 + z_2)^3 - 2(D^2 + D_3^2 - D_1D_2)(z_1 + z_2)^2 - 4D(D_1 + D_2)(z_1 + z_2) + 8D^2 = 0. \tag{VIII}$$

1) Auf ähnliche Gleichungen führt die Division durch $\beta_1\beta_2$ 0.

2) Die Gleichung III geht durch die Substitution $\varrho_p = \frac{z_1 + z_2}{2}$ in die Gleichung VIII über. Das hier Gesagte gilt daher m. m. auch für Gleichung III.

w sei eine Wurzel dieser Gleichung. Ihre Substitution in die zweite Gleichung von VII ergibt

$$z_1 z_2 = \frac{4D - 2D_2 w}{4D}.$$

Man bekommt daher z_1 und z_2 als die beiden Wurzeln der Gleichung

$$\zeta^2 - w\zeta + \frac{4D - 2D_2 w}{4D}. \qquad \text{IX}$$

Da in unserem Fall nur reelle Wurzeln in Betracht kommen, so muß die Diskreminante von IX

$$\frac{Dw^2 + 2D_2 w - 4D}{D}$$

null oder positiv sein. Das ist, wie eine einfache Überlegung zeigt, dann und nur dann der Fall, wenn w nicht zwischen

$$w_1 \equiv -\frac{D_2 - \sqrt{D_2^2 + 4D^2}}{D} \quad \text{und} \quad w_2 \equiv -\frac{D_2 + \sqrt{D_2^2 + 4D^2}}{D}$$

liegt. Der eine dieser Werte ist übrigens positiv, der andere negativ. Nun ergibt eine kurze Kontrollrechnung, daß

$$f\left(-\frac{D_2 - \sqrt{D_2^2 + 4D^2}}{D}\right) \equiv -2D_3^2 \frac{(D_2 - \sqrt{D_2^2 + 4D^2})^2}{D^2} < 0$$

$$f\left(-\frac{D_2 - \sqrt{D_2^2 + 4D^2}}{D}\right) \equiv -2D_3^2 \frac{(D_2 + \sqrt{D_2^2 + 4D^2})^2}{D^2} < 0$$

Zwischen w_1 und w_2 liegen also, da $f(0) > 0$, immer zwei und nur zwei Nullstellen von $f(z_1 + z_2)$. Die eine ist ersichtlich negativ, die andere positiv. Für beide werden aber die z-Werte komplex. Die dritte, hier einzig in Betracht fallende Wurzel von $f(z_1 + z_2) = 0$ ist positiv oder negativ, je nachdem DD_1 selber positiv oder negativ ist, und führt wegen IX auf die beiden Systeme

$$\begin{matrix} z_1 = n_1 \\ z_2 = n_2 \end{matrix} \quad \text{oder auch} \quad \begin{matrix} z_1 = n_2 \\ z_2 = n_1 \end{matrix}$$

und dementsprechend wegen der dritten Gleichung von VII auf

$$y_2 = m \qquad\qquad y_2 = -m$$

wozu wegen VI noch

$$y_1 = -m \qquad\qquad y_1 = m$$

kommt. Man sieht unmittelbar, daß in der zweiten Reihe nur die Numerierung der Achsen eine andere ist, wie in der ersten Reihe.

Die beiden Geraden, welche Träger der optischen Achsen sind, haben folglich die eindeutigen Richtungskosinus (die Unterscheidung von Sinn und Gegensinn ist zwecklos)

$$\alpha_1 = \frac{1}{\sqrt{1 + m^2 + n_1^2}} \qquad \alpha_2 = \frac{1}{\sqrt{1 + m^2 + n_2^2}}$$

$$\beta_1 = \frac{-m}{\sqrt{1 + m^2 + n_1^2}} \qquad \beta_2 = \frac{m}{\sqrt{1 + m^2 + n_2^2}}$$

$$\gamma_1 = \frac{n_1}{\sqrt{1 + m^2 + n_1^2}} \qquad \gamma_2 = \frac{n_2}{\sqrt{1 + m^2 + n_2^2}}.$$

Durch die optischen Achsen ist natürlich auch die Lage der Hauptschwingungsrichtungen festgelegt bis auf die Zweideutigkeit des Zeichens der Doppelbrechung.

Beachtung verdient der Fall optischer Monosymmetrie.

Macht man die Orthodiagonale zur y-Achse und wählt zwei zueinander senkrechte Richtungen der (010)-Ebene zu x- und y-Achsen, so hat man unabhängig von jeder Beobachtung

$$y_1 = -y_2,$$

während zwei Beobachtungsreihen für die Schwingungsrichtungen

$$\lambda_i' \mu_i' \nu_i' \quad \text{und} \quad \lambda_i'' \mu_i'' \nu_i''$$

ergeben. Infolge der Symmetrie bestimmen dann auch die Tripel λ_i', $-\mu_i'$, ν_i' zwei zusammengehörige Schwingungsrichtungen, so daß obige Gleichungen samt den anknüpfenden Überlegungen ohne weiteres bestehen bleiben, sich aber derart vereinfachen, daß an Stelle der Gleichung VIII eine zerfallende Gleichung dritten Grades erscheint.

Zum Schlusse möge noch eine kleine Bemerkung Platz finden. Schon Th. v. Liebisch[1]) ist bei der Behandlung dieses Problems für den rhombischen Fall auf zwei Lösungen gestoßen, die sich genau wie die gegenwärtige Lösung des triklinen Falles nur durch den positiven oder negativen Charakter der Doppelbrechung unterscheiden. Zur Behebung dieser Zweideutigkeit verwendet er eine von J. J. Sylvester und V. v. Lang angegebene, im übrigen aber leicht ableitbare Formel, die indes nur dann entscheidend ist, wenn den Schwingungsrichtungen der beiden Wellen, die sich längs einer Richtung N fortpflanzen, ein ganz bestimmter Sinn zugeordnet wird.

---

1) Th. v. Liebisch: Über eine Methode zur Bestimmung der Hauptbrechungsindizes rhombischer Kristalle. Zeitschr. f. Kristallogr. 1883, 7, 433.

Man kommt aber einfacher zum Ziele, indem man bei einer der vier Platten feststellt, welche Schwingungsrichtung der schnelleren und welche der langsameren Welle zugehört. Da sich nämlich die Lage der optischen Achsen und also auch der Kreisschnitte aus der Lösung des Problems unzweideutig ergibt, so kann man den Charakter der Doppelbrechung nach folgendem Satze bestimmen: Konstruiert man im Ursprung des Koordinatensystems einen zur Schwingungsrichtung der langsameren Welle parallelen Vektor, so liegt er in jenem Teil des von den beiden Kreisschnittsebenen gebildeten Raumes, der die c-Richtung enthält.

München, Dezember 1918/20.

II. Kristallstruktur und Atombau, I.

Von

P. Niggli in Zürich.

Mit 1 Figur im Text und 18 Tabellen.

Wenn heute die theoretische Chemie immer mehr zur Atomphysik wird, so dürfen die früher so fruchtbaren Beziehungen zwischen Chemie und Mineralogie nicht in den Hintergrund treten. Die chemische Kristallographie verfügt über ein großes Tatsachenmaterial, das der Physiker bei der Konstruktion spezieller Atommodelle in kristallisierten Phasen zu berücksichtigen hat. Im folgenden soll auf einige Punkte aufmerksam gemacht werden, um darzutun, wie aus kristallographischen Untersuchungen auf die atomare Struktur im allgemeinen und im speziellen geschlossen werden kann. Während über zwei Erscheinungsgruppen, die von mir früher schon eingehender behandelt wurden, nur kurz referiert wird, kommen neu gefundene auf die Isomorphie sich beziehende Phänomene ausführlicher zur Sprache.

1. Die Atomsymmetrie in Kristallen.

In gesetzmäßiger Weise sind in den Kristallen die Massenteilchen (Energieknoten) gegeneinander gelagert. Die dreidimensionale periodische Wiederholung der Lagerungsverhältnisse verbürgt die Homogenität, während aus der speziellen Art der Anordnung und aus der räumlichen Konstitution der atomaren Felder die Symmetrieverhältnisse resultieren. Die Ausarbeitung der Lehre von den homogenen Diskontinuen hat gezeigt, daß die Kristallsymmetrie in der Anordnung der Massenteilchen allein ihren vollständigen Ausdruck finden könnte. Die einfachen Strukturen, die bis jetzt untersucht wurden, haben jedoch wahrscheinlich gemacht, daß in Wirklichkeit noch auf die Eigensymmetrie der Atome Rücksicht zu nehmen ist. Ja selbst, sollten in einem Kristall allen Massenteilchen so allgemeine Lagen zukommen, daß es für die resultierende Symmetrie gleichgültig ist, welche besonderen Qualitäten die Atome besitzen, so würden wir vom physikalisch-chemischen Stand-

punkte aus uns niemals begnügen, diese Anordnung als das endgültig Gegebene, nicht mehr weiter Erforschbare anzusehen. Wir würden logischerweise fragen, weshalb die Verbandsverhältnisse diese Form haben, und dafür das von den Massenteilchen ausgehende Kraftfeld verantwortlich machen. Daß dieses eine bestimmte Anordnung zur Folge hat, müssen wir als seine ihm eigene Symmetriequalität beschreiben, wobei jedem, der von Kristallographie und Vieldeutigkeit kristallographischer Formen etwas gehört hat, ohne weiteres verständlich sein wird, daß diese Symmetriequalitäten unter Umständen noch die eine oder andere Besonderheit aufweisen können, die aus der Anordnung der übrigen Atomschwerpunkte nicht ersichtlich zu sein braucht.

Es kann sein, daß es uns möglich ist, die Teilchensymmetrieeigenschaft selbst wieder konstitutionell zu deuten, beispielsweise die der Atomkomplexe aus der innerkomplexaren Anordnung der Atome, die der Atome aus der Elektronenverteilung. Dann müssen wir natürlich wieder einen Grund für diese suchen.

Nun kennen wir viele Fälle, wo der röntgenometrisch erforschten Massenschwerpunktsanordnung Vieldeutigkeit zukommt, so daß erst spezielle Annahmen über den Teilchenbau die resultierenden Symmetrieverhältnisse eindeutig klarlegen. Anderseits lassen sich die bei Wachstums- und Lösungsvorgängen wirksamen Symmetrieeigenschaften aus ihren Effekten bestimmen. Von dieser rein experimentell erforschbaren Symmetriewirkung ausgehend, ergeben sich bei bekannter Schwerpunktsanordnung notwendige Mindestsymmetriebedingungen für die zugehörigen Teilchen. Diesen Symmetriebedingungen muß dann jedes Modell, das für die Massenteilchen in der betreffenden Kristallart gültig sein soll, Rechnung tragen. Es tut sich hier ein Hilfsmittel auf, die Atomstruktur im kristallisierten Zustande zu bestimmen. Umgekehrt ist es möglich, bei gegebener Schwerpunktsanordnung und Symmetrie der Teilchen die resultierende Symmetriewirkung vorauszusagen. Ein Beispiel möge dies dartun.

Zwei Mineralien Kalzit und Proustit zeigen trotz völliger chemischer Verschiedenheit außerordentlich enge kristallographische Verwandtschaft. Beide kristallisieren rhomboedrisch mit ähnlicher Spaltbarkeit und ähnlichem Habitus. Kalzit $a : c = 1 : 0{,}8543$; Proustit $a : c = 1 : 0{,}8038$. Nur zeigt Proustit deutlich hemimorphe Entwicklung (fehlendes Symmetriezentrum), während Kalzit rhomboedrisch holoedrisch ist. Das läßt sich, vorausgesetzt, daß ein gleicher genereller Bautypus beiden Verbindungen zu Grunde liegt, bereits aus der molekularen Konstitution ableiten. Kalzit ist die Verbindung $[CO_3]Ca$, Proustit die Verbindung $[AsS_3]Ag_3$. Was innerhalb der Klammern steht, bildet die eine, was außerhalb steht, die andere Baugruppe der Kristalle.

Der wesentliche Unterschied liegt im Bau der außerhalb der Klammer stehenden Bausteine. Ca^{++} kann sehr wohl zentrosymmetrisch gebaut sein,

währenddem $^{+}\underset{+}{Ag_3}{}^{+}$ in höchstsymmetrischer trigyrischer Anordnung des Symmetriezentrums ebenso verlustig geht, wie $[CO_3]^{--}$ oder $[AsS_3]^{--}$. Ist nun in beiden Fällen die Anordnung die von Bragg für Kalzit gefundene, (wobei für Proustit $C = As$; $O = S$; $Ca = Ag_3$), so folgt sofort, daß eventuelle zentrosymmetrische Eigenschaften von Ca^{++} für die Gesamtstruktur des Kalzites wirksam bleiben, was zur Folge hat, daß rhomboedrisch holoedrische Symmetrie resultiert. Für die Proustitstruktur kann aber nurmehr rhomboedrisch hemimorphe Symmetriegruppe angenommen werden. Da die tatsächlichen Symmetrien dem entsprechen, können wir im Kalzit den Ca-Ionen nur einen Bau geben, der von zentrosymmetrischer Wirkung ist

Anderseits kennen wir Kristallarten mit Symmetrieverhältnissen, die den Schluß gestatten, daß die Einzelionen (oder Atome) nicht so gebaut sind, daß sie den höchsten Symmetrieansprüchen genügen, beispielsweise daß ihnen Symmetriezentren fehlen. Bleiglanz PbS und Sylvin KCl besitzen gleiche Schwerpunktsanordnung. Beiglanz ist kubisch holoedrisch, Sylvin kubisch enantiomorph oder tetartoedrisch. Im ersteren Falle müssen die Pb- und S-Ionen Wirkungsfelder von zentrosymmetrischem Charakter haben, im zweiten Fall K^+ und Cl^- oder eines von beiden von azentrischem Charakter. Das alles bleibt bestehen, wenn man annimmt, daß in KCl auch die Schwerpunktslagen etwas gegen die von PbS abweichen, denn ein Grund für diese Abweichung muß ja auch vorhanden sein. Die zwei Beispiele mögen genügen, die Problemstellung zu skizzieren. Weil in den Kristallen die Massenteilchen in bestimmter Lagerung zueinander stehen, wird es möglich, die Wirkungen zu studieren, die diese Teilchen in bestimmten Richtungen ausüben. Im gasförmigen und flüssigen Zustand treten im allgemeinen auch in dieser Hinsicht nur Mittelwerte in Erscheinung. Selbstverständlich sind die aus kristallographischen Untersuchungen hervorgehenden Resultate zunächst nur auf den kristallin-festen Zustand der Verbindungen anwendbar.

2. Das Gestaltliche der Atome als Funktion von Temperatur, Druck und Struktur.

Schon eine vergleichende Untersuchung der Kristallarten macht es zur Wahrscheinlichkeit, daß die Symmetrieverhältnisse einer Atomart oder eines gleichwertigen Iones in verschieden kristallisierten Verbindungen etwas voneinander abweichen. Mit anderen Worten, die äußere Struktur der Einzelteilchen einer Kristallart ist rückwirkend eine Funktion der Verbandsverhältnisse. Das Symbol K in $[KCl]$ und in $[K_2SO_4]$ braucht also nicht genau dasselbe zu bedeuten. Diese zunächst vielleicht befremdende Auffassung wird leichter verständlich, wenn wir berücksichtigen, daß auch die äußeren Bedingungen, Temperatur und Druck, von Einfluß auf die inneren Konstitutionsverhältnisse sind. Zunächst ist ja bekannt, daß die Volumverhältnisse davon abhängig sind, und daß in den anisotropen Kristallen nicht

eine nach allen Richtungen gleichmäßige Dilatation stattfindet. Die Wirkungssphären der Einzelteilchen ändern offenbar nicht nur ihre absolute Größe, sondern auch ihre Gestalt. Derartige Veränderungen erfolgen im allgemeinen kontinuierlich mit den Bedingungsänderungen, doch kennen wir mehrere Fälle diskontinuierlicher Veränderungen mit Wechsel des Symmetriegrades. Die Kristallart wandelt sich dann bei bestimmter Temperatur und bestimmtem Druck in eine neue um, von anderem Symmetriegrad, ohne daß das Kristallgebäude zerfällt, bzw. ohne daß größere Umlagerungen eintreten. Es sei erinnert an die α-β-Modifikationen von Quarz, Tridymit, Cristobalit, die durch eine letzten Endes sprunghaft erfolgende Veränderung des Si-Atoms erklärt werden können[1]). Häufig sind die Änderungen im Symmetriegrad derart, daß mit steigender Temperatur die Wirkung des atomaren Feldes eine höhersymmetrische wird. Wenn nun aber in ein und derselben Verbindung, in Abhängigkeit von den äußeren Bedingungen, das sogenannte Gestaltliche der Atome sich ändert, so ist gewiß, daß es bei gleichen Temperaturen und Drucken in verschiedenen Verbänden verschieden ist. Schon eine vergleichende Betrachtung der Minimalatomsymmetrien einer Atomart in verschiedenen Kristallarten läßt darüber keinen Zweifel offen. Wir müssen uns daran gewöhnen, den Einzelatomen in jeder Verbindung individuelle Eigenwerte anzuerkennen. Selbstverständlich überwiegt das Gemeinsame, das ja schon durch die gleiche Elektronenzahl gegeben ist, weitaus. Dieses Gemeinsame tritt besonders in den relativen Volumverhältnissen zutage, die im dritten Abschnitt besprochen werden sollen.

3. Die aus den isomorphen Reihen erschlossenen Volumverhältnisse der Einzelatome in Kristallen.

Wir denken uns eine Reihe von Substanzen, denen im kristallisierten Zustand prinzipiell gleiche Struktur zukommt. Unterscheiden sollen sie sich chemisch nur im Ersatz des einen atomaren Bestandteiles durch einen anderen gleichwertigen. Ob sie eine kontinuierliche Reihe von Mischkristallen bilden, sei an und für sich gleichgültig. Es hängt dies ja nicht nur vom gleichen Bautypus, sondern auch von den Dimensionen ab. Die Karbonate $[CO_3]Ca$; $[CO_3]Mg$; $[CO_3]Fe$; $[CO_3]Ni$; $[CO_3]Co$; $[CO_3]Mn$; $[CO_3]Cd$ in der Struktur des Kalzites (s. S. 14) bilden beispielsweise eine Reihe derartiger Substanzen. Das Gerüste der $[CO_3]^{--}$-Baugruppen ist für alle von der gleichen Art. Die R^{++}-Schwerpunkte besitzen dazu überall relativ gleiche Lage. Wir können uns vorstellen, wir fügten gewissermaßen in ein und dasselbe Kraftfeld einmal Mg^{++}, einmal Ca^{++} ein. Nach dem Ausgleich sind die Volumina der Elementarparallelepipede, also auch die Molekularvolumina,

---

1) Siehe darüber und über andere ähnliche Fälle: P. Niggli: Lehrbuch der Mineralogie, Berlin 1920, sowie Spezialarbeiten.

verschieden. Wir können nun den morphotropischen Effekt studieren, der sich hinsichtlich des Volumens einstellt, wenn beispielsweise an Stelle aller Ca^{++}-Teilchen Mg^{++}-Teilchen treten. Diesen Effekt nennen wir den Volumeneffekt des betreffenden zweifach positiv geladenen Atoms. Es ist klar, daß er in irgend einer Weise mit der Größe, der Wirkungssphäre (dem Volumen bzw. der Volumendifferenz), der vikariierenden Bestandteile zusammenhängt. Engerer Packung wird ein kleineres Teilchenvolumen entsprechen. Derartige Volumeneffekte sind schon mehrfach studiert worden, aber noch nie ist meines Wissens eine allgemeine vergleichende Untersuchung erfolgt. Ich habe sie nun unternommen und Gesetzmäßigkeiten gefunden, die für die Lehre von der Atomkonstitution von Bedeutung sind.

Zu bemerken ist, daß im folgenden von Anbeginn an von der Vorstellung ausgegangen wird, die Kossel in mehreren Aufsätzen entwickelt hat. Tritt in einer heteropolaren Verbindung einwertiges R-Metall auf, so ist es als R^+ in Rechnung zu stellen. Das heißt, die Zahl seiner negativen Elektronen ist gleich der Ordnungszahl des Elementes weniger eins. Es ergibt sich nämlich, daß die so erhaltenen neuen Elektronenzahlen die Periodizität im Verhalten verschiedenwertig $^+$ geladener Teilchen besonders klar zum Ausdruck bringen. Wer sich mit den, selbstverständlich noch hypothetischen, Kosselschen Vorstellungen von der Valenz nicht befreunden kann, wird leicht die davon ja ganz unabhängigen Erscheinungen in die eigene »Sprache« umdeuten können.

Zusammengestellt wurden besonders die in Groths Chemischer Kristallographie Teil I und II sich vorfindenden Daten. Es konnten nur Reihen verglichen werden, für die nach den kristallographischen Daten gleiche Struktur der Einzelglieder höchst wahrscheinlich ist, und für deren Kristallarten spezifische Gewichtsbestimmungen vorliegen. Die letzteren Bestimmungen sind leider oft sehr mangelhaft. Ein Blick in Groths Chemische Kristallographie überzeugt ohne weiteres davon, sind doch oft Werte für ein und dieselbe Kristallart angegeben, die um mehrere Zehnteleinheiten differieren. Überall da, wo nach Art der Untersuchung auf die Dichtebestimmungen Verlaß ist, haben sich sehr frappant hervortretende Gesetzmäßigkeiten ergeben. Wo von vornherein die Dichtebestimmungen zweifelhaft erscheinen, treten die Beziehungen etwas weniger klar hervor. Meistens sind die Störungen geringfügiger Natur und als Fehlbestimmungen erkenntlich. In den Tabellen ist daher keine Auswahl getroffen worden. Alle erhältlichen Daten finden sich vor. Die Diskussion wird deshalb auf vermutlich fehlerhafte Dichtebestimmungen aufmerksam zu machen haben. Es werden stets angegeben: spezifisches Gewicht, Äquivalentgewicht, Äquivalentvolumen. Die beiden letzteren Größen sind so gewählt, daß sie sich auf den Ersatz einer Einheit der vikariierenden Bestandteile beziehen. Hie und da sind auch die Volumdifferenzen und dazu gehörigen Verhältniszahlen angegeben.

a) Die Volumeneffekte in isomorphen Reihen mit positiv einwertigen Metallatomen (beziehungsweise Ionen).

Die Hauptreihe ist gegeben durch:

$$Li^+\ (2) \downarrow Na^+\ (10) \downarrow K^+\ (18) \downarrow Rb^+\ (36) \downarrow Cs^+\ (54).$$

Die beigeschriebenen Zahlen sind die der negativen Elektronen. Sie entsprechen den Ordnungszahlen der Edelgase. Darauf hat ja bereits Kossel die Aufmerksamkeit gelenkt. Eine gut vertretene Nebenreihe ist:

Cu^+ (28) → Ag^+ (46) → Au^+ (78). Dazu kommen Hg^+ (79), Tl^+ (80) und vielleicht Jn^+ (48), Nb^+ (40); eventuell auch Br^+ (34, Hypobromite), Cl^+ (16, Hypochlorite). Fraglich ist die Existenz von Ni^+ (27), Jr^+ (76).

Von der Hauptreihe sind die *K*-, *Rb*-, *Cs*-Verbindungen streng isomorph. Die *Na*- und *Li*-Verbindungen besitzen hie und da gleiche Struktur wie jene, die Thalloverbindungen fast immer.

Sehen wir von den Halogenverbindungen zunächst ab, so ergibt sich, wie die Tabelle I zeigt, daß die Molekularvolumina ständig in der Richtung *K* → *Rb* → *Cs* ansteigen. Am genauesten untersucht sind die Chlorate, Manganate, Sulfate, Selenate und die Doppelsulfate ein- und zweiwertiger Metalle mit 6 H_2O. Bei den Alaunverbindungen und den Kieselfluorverbindungen sind die spezifischen Gewichtsangaben unzuverlässig, wie schon aus den stark divergierenden Einzelwerten hervorgeht. Die Polymorphieverhältnisse der Nitrate sind kompliziert. KNO_3 hat zweifellos andere Struktur als die *Rb*- und *Cs*-Verbindungen. Bei den genauest untersuchten Verbindungen, die alle eine Hauptgruppe $[MO_4]$ enthalten und rhombisch oder monoklin kristallisieren, zeigt sich, daß die Volumeneffekte (*Rb*—*K*) und (*Cs*—*K*) in einem nahezu konstanten Verhältnis zueinander stehen. Es ergeben sich nämlich folgende Zahlen. (Verhältniszahlen aufgerundet auf 0,05.)

Verbindung	(*Rb*—*K*)	(*Cs*—*K*)	Verbindung	(*Rb*—*K*)	(*Cs*—*K*)
R_2SiF_6 (kubisch)	0,5	1	$R_2Fe(SO_4)_2 \cdot 6\,H_2O$ (mkl.)	0,75	1
$RClO_4$ (rhombisch) . . .	0,75	1	$R_2Ni(SO_4)_2 \cdot 6\,H_2O$ (mkl.)	0,65	1
$RMnO_4$ (rhombisch) . .	0,7	1	$R_2Co(SO_4)_2 \cdot 6\,H_2O$ (mkl.)	0,75	1
R_2SO_4 (rhombisch) . . .	0,7	1	$R_2Cu(SO_4)_2 \cdot 6\,H_2O$ (mkl.)	0,75	1
R_2SeO_4 (rhombisch) . .	0,75	1	$R_2Zn(SO_4)_2 \cdot 6\,H_2O$ (mkl.)	0,75	1
$R_2Mg(SO_4)_2 \cdot 6\,H_2O$ (mkl.)	0,75	1	$R_2Zn(SeO_4)_2 \cdot 6\,H_2O$ (mkl.)	0,75	1
$R_2Mg(SeO_4)_2 \cdot 6\,H_2O$ (mkl.)	0,75	1			

Es ist dies um so bemerkenswerter, als die **absoluten** Volumendifferenzen bei den Chloraten ganz andere sind, als bei den unter sich verwandten Sulfaten und Selenaten. Man ersieht daraus, daß der Ersatz von K^+ durch Rb^+ oder Cs^+ im Kristallgebäude einen ganz bestimmten Effekt zur Folge hat. Ist bei verschiedenen Verbindungstypen der absolute Betrag der Ausweitung ein verschiedener, so ist doch oft das Verhältnis, in dem Rb und Cs^+ wirken, ein ganz bestimmtes. Es ist sehr wahrscheinlich, daß sich die Alaune diesen Gesetzmäßigkeiten anschließen, wenn eine Revision der spezifischen Gewichtsbestimmungen vorgenommen wird. Die zuverlässigsten Angaben scheinen die über V-Alaune zu sein, und da ist die Übereinstimmung bereits gut.

Wo Thalloverbindungen gleicher Struktur untersucht wurden, ergibt sich eine bemerkenswerte Gesetzmäßigkeit. Tl^+ besitzt die negative Elektronenzahl 80. Trotzdem ist das Molekularvolumen zugehöriger Verbindungen immer kleiner als das der Cs^+-Verbindungen. Wir wollen eine derartige Erscheinung eine **Rekurrenzerscheinung** nennen. Die Regel: »Volumzunahme mit Zunahme der Ordnungszahl (bzw. dem Atomgewicht, soweit beide parallel gehen)« gilt also offenbar nur für Glieder der Hauptreihe. Das Gesetzmäßige läßt sich aber noch schärfer fassen. Wo gute spezifische Gewichtsbestimmungen vorliegen, besitzen die Tl^+-Salze fast genau gleiches Molekularvolumen wie die Rb^+-Salze. Eine Spezialzusammenstellung soll dies demonstrieren:

Verbindung	Äquivalentvolumen		Verbindung	Äquivalentvolumen	
	Rb^+	Tl^+		Rb^+	Tl^+
RNO_3	47,3	47,9	$RCr(SO_4)_2 \cdot 12\,H_2O$.	277—280	um 277
$RClO_4$	61,3	62,1	$RFe(SO_4)_2 \cdot 12\,H_2O$.	282—287	280—284
$^1/_2\,R_2SO_4$	36,9	42,6	$RGa(SO_4)_2 \cdot 12\,H_2O$.	? (287)	275,4
$^1/_2\,R_2SeO_4$	40,3	40,1	$RAl\,(SeO_4)_2 \cdot 12\,H_2O$.	288,2	293,1
$^1/_2\,R_2Zn(SO_4)_2 \cdot 6\,H_2O$	103,5	103,9	$RCr(SeO_4)_2 \cdot 12\,H_2O$	288,5	288.8
$RAl(SO_4)_2 \cdot 12\,H_2O$.	275,6	ca. 275	$^1/_2\,R_2C_4H_4O_6$ . . .	59,2	57,9
$RV(SO_4)_2 \cdot 12\,H_2O$.	284,5	283,2	$RLiC_4H_4O_6 \cdot H_2O$.	113,3	112,3
			$RHC_4H_4O_6$	102,8	101,0

In der Tabelle 1 nehmen die Halogenverbindungen eine Ausnahmestellung ein. Hier zeigen bereits die Cs-Salze kleineres Molekularvolumen als die Rb-Salze. Das der Thallosalze liegt dementsprechend niedriger als das der K-Salze. Sind die spezifischen Gewichtsangaben richtig, so würde also hier die Rekurrenzerscheinung (kleineres Volumen bei größerer Elektronenzahl des vikariierenden Bestandteiles) schon in der Hauptreihe erkennbar sein. Eine Diskussion dieses Ausnahmefalles soll erst nach der Besprechung des gesamten Zahlenmateriales erfolgen, weil dann besser

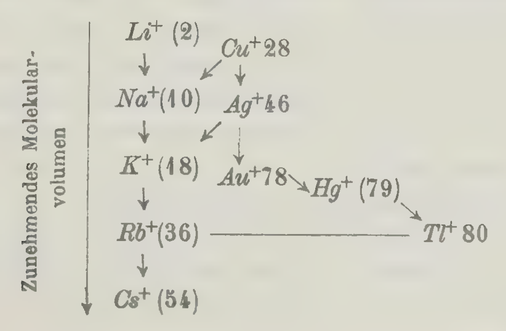
ersichtlich ist, daß es sich tatsächlich um eine singuläre Erscheinung handelt.

Geringeres Material ist vorhanden, um das Verhalten von *Li*- und *Na*-Verbindungen gegenüber den *K*-Verbindungen zu demonstrieren. Es ist eine durchgehende Erscheinung, daß häufig das erste, seltener auch das zweite Glied der Hauptreihe Verbindungen von anderen kristallstrukturellen Typen liefern als die folgenden Glieder. Die in Tabelle 2 zusammengestellten Daten, die sich vermutungsweise auf Typen gleicher Struktur beziehen, machen es jedoch wahrscheinlich, wenn nicht gewiß, daß hinsichtlich des Volumens die Reihenfolge (Pfeilrichtung = Volumenzunahme) lautet:

$$Li \rightarrow Na \rightarrow K \rightarrow Rb.$$

Die scheinbare Ausnahme des Tonerdealaunes beruht sicherlich auf falscher Dichtebestimmung; für die $C_4H_4O_6$-Verbindungen ist gleiche Struktur fraglich.

Ebenfalls wenig umfangreich ist das Material, welches einen Vergleich zwischen den *Cu*(1)-, *Ag*(1)-, *Au*(1)-Verbindungen einerseits und den Alkaliverbindungen anderseits gestattet. Sicherlich ordnen sich diese Verbindungen nicht den Elektronenzahlen von *Cu*, *Ag*, *Au* entsprechend zwischen die Glieder der Hauptreihe ein (Tabelle 3). Wiederum ist der Hauptreihe gegenüber Rekurrenz erkennbar, vermutlich derart, daß die Cuproverbindungen ein etwas kleineres, die *Ag*'-Verbindungen ein etwas größeres Molekularvolumen besitzen als die entsprechenden *Na*-Verbindungen. Unter sich bilden Cu^+—Ag^+—Au^+ eine Nebenreihe mit zunehmendem Molekularvolumen bei zunehmender Ordnungszahl des vikariierenden Bestandteiles. Zielbewußte Forschung wird die vorhandenen Lücken ausfüllen. In anbetracht der im weiteren Verlauf dieser Darlegungen zum Ausdruck kommenden Periodizität der Erscheinungen darf das soeben ausgesprochene Resultat als sehr wahrscheinlich und von allgemeiner Geltung bezeichnet werden. Vermutlich würden dann auch isomorphe Merkuroverbindungen hinsichtlich des Molekularvolumens zwischen den Auro- und Thalloverbindungen liegen. Fassen wir schematisch zusammen, was sich hinsichtlich der Molekularvolumina gleichstruierter Verbindungen einwertiger Metallatome ergibt, so resultirte die folgende Darstellung. (Die Pfeile deuten auf zunehmendes Volumen hin.)



b) Die Volumeneffekte in isomorphen Reihen mit positiv zweiwertigen Metallatomen (bzw. Ionen).

Die Hauptreihe zweiwertiger Metallatome ist gegeben durch:

$$
\begin{array}{c}
Be^{++}\ (2)\\
\downarrow\\
Mg^{++}\ (10)\\
\downarrow\\
Ca^{++}\ (18)\\
\downarrow\\
Sr^{++}\ (36)\\
\downarrow\\
Ba^{++}\ (54)
\end{array}
$$

Die (in den Klammern stehenden) Elektronenzahlen sind die gleichen wie für die Hauptreihe der einwertigen Metallatome. Darauf bezogen sind auch hinsichtlich der Volumeneffekte kristallstrukturell gleicher Verbindungstypen die gleichen Gesetzmäßigkeiten vorhanden. Betrachtet man die Tabelle 4, so erkennt man von *Ca* bis *Ba* Zunahme des Molekularvolumens mit zunehmender Ordnungszahl der vikariierenden Bestandteile. Ausnahmen bei den Sulfaten und Selenaten sind auf Dimorphie zurückzuführen. $CaSO_4$ und $CaSeO_4$ besitzen andere kristallstrukturelle Eigenschaften als die entsprechenden *Sr*- und *Ba*-Verbindungen. Daß überhaupt die *Ca*-Verbindungen dimensional stärker von *Sr*-Verbindungen abweichen als die *K*-Verbindungen von *Rb*-Verbindungen, geht aus den Verhältniszahlen der Volumeneffekte $(Sr-Ca):(Ba-Sr)$ hervor. Sie sind für die best untersuchten Reihen ca. 1 : 1.

[Oxyde 1 : 1; Sulfide 0,85 : 1; Chloride 1,05 : 1; Karbonate 1 : 1; Wolframate 1,05 : 1; saure Phosphate 1 : 1].

Im übrigen müssen, um genaue Vergleichsdaten zu bekommen, die Dichtebestimmungen vieler der vermerkten Substanzen neu ausgeführt werden. Deutlicher noch als in der Gruppe einwertiger Metalle tritt hervor, wie die relativen Volumeneffekte gleich sein können bei großem Unterschied der absoluten Werte. Man vergleiche daraufhin Chloride, Karbonate und Wolframate. Die Gesetzmäßigkeiten lassen sich etwa wie folgt formulieren:

1. In verschieden kristallisierenden, verschiedenartigen Verbindungstypen sind die absoluten Molekularvolumdifferenzen im allgemeinen nicht gleich.

2. Jedoch ist innerhalb einer Reihe gleichwertiger vikariierender Bestandteile häufig das Verhältnis der Molekularvolumdifferenzen je zweier zu zwei anderen nahezu konstant.

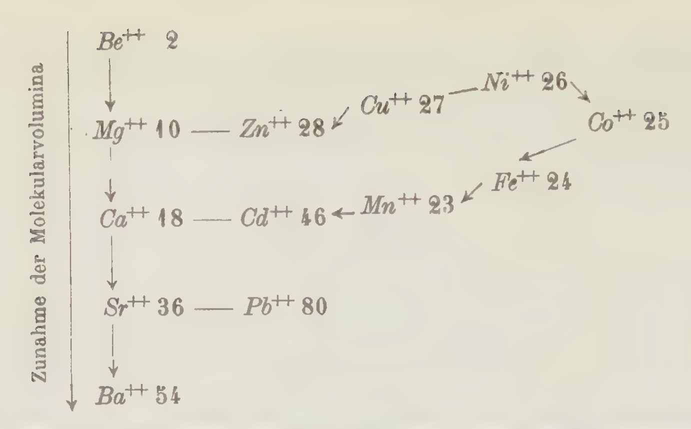
3. In ähnlichen Verbindungstypen sind auch die absoluten Werte nahezu einander gleich.

Besonders bemerkenswert ist für die Tabelle 4, daß die Molekularvolumina von Pb^{++} (80) ziemlich genau denen von Sr^{++} (36) entsprechen,

genau wie die von Tl^+ (80) denen von Rb^+ (36). Die gleiche Rekurrenzerscheinung wie in der erstbehandelten Gruppe ist somit hier wahrnehmbar. Das hat die allbekannte Erscheinung zur Folge, daß zwischen *Sr*-, *Ba*-, *Pb*-Verbindungen kristallographisch meist enge Verwandtschaft herrscht, an der nur teilweise die *Ca*-Verbindungen teilnehmen. Es möge übrigens beachtet werden, wie sich die genannten Gesetzmäßigkeiten bei ganz verschiedener Art und Symmetrie des resultierenden Kristallgebäudes ergeben.

Zweiwertige Metallatome gibt es jedoch außer den zur Hauptreihe gehörigen noch eine ganze Anzahl, und das Interesse wird sich hauptsächlich darauf konzentrieren, ob hinsichtlich des Volumeneffektes in isomorphen Reihen auch hier Gesetzmäßigkeiten zu erkennen sind. In Bezug auf die Ordnungszahlen liegen z. B. zwischen Ca^{++} (18) und Sr^{++} (36) unter anderen Mn^{++} (23), Fe^{++} (24), Co^{++} (25), Ni^{++} (26), Cu^{++} (27), Zn^{++} (28). Dem Mineralogen ist wohlbekannt, daß kristallographisch diese Verbindungen keine Verwandtschaft mit denen von Sr^{++} und Ba^{++} aufweisen. Nur selten kristallisieren sie gleich wie die *Ca*-Verbindungen. Hingegen zeigen sie engste Verwandtschaft mit den entsprechenden Molekularkomplexen von Mg^{++} (10) und Cd^{++} (46).

Untersucht man hinsichtlich der Volumeffekte die große Zahl hierhergehöriger isomorpher Reihen (s. Tabelle 5), so zeigt sich zunächst, daß die Molekularvolumina (bzw. Äquivalentvolumina) der *Cu*-, *Zn*-, *Ni*-, *Co*-Verbindungen im allgemeinen sehr ähnlich dem Molekular- (bzw. Äquivalent-) Volumen der *Mg*-Verbindung sind. Anderseits besitzen *Cd*-Salze und *Ca*-Salze fast gleiche Molekularvolumina, und die von Fe^{++}, Mn^{++} liegen zwischen denen von Mg^{++} und Ca^{++}. Die ganze Gruppe schließt sich also nicht, wie die Ordnungszahlen es verlangen würden, an Ca^{++} gegen Sr^{++} hin an, sondern rückwärts gegen Mg^{++} hin. Trotz zunehmender Elektronenzahl der vikariierenden Bestandteile nimmt das Molekularvolumen ab. Schaut man näher auf die Tabelle, so bemerkt man trotz zum Teil mangelhafter Dichtebestimmungen feine, sich mehrfach wiederholende Regelmäßigkeiten. Es ist bei Ni^{++} oder Cu^{++} deutlich ein Minimum erkennbar, das heißt zwischen 18 und 36 nimmt das Molekularvolumen mit steigender Elektronenzahl zunächst bis etwas unter den Betrag für Mg^{++} (10) ab, um dann wieder anzusteigen und in 28 den ungefähren Wert von *Mg* zu erreichen. Es ist auch hier zu betonen, daß abgesehen von kleinen Schwankungen diese Gesetzmäßigkeiten nicht nur bei bestimmten, sondern bei allen Verbindungen aufzutreten scheinen. Ihre Ursache müssen sie also im Bau der Atome selbst haben. Zweiwertige Metalle mit einer Zahl neg. Elektronen zwischen 30 und 36 fehlen. Vergleichsdaten von Ti^{++} (20), Cr^{++} (22), Ga^{++} (29), Ge^{++} (30), Mo^{++} (40), Ag^{++} (45), Jn^{++} (47), Sn^{++} (48), Sm^{++} (60), Eu^{++} (61), W^{++} (72), Jr^{++} (75), Pt^{++} (76) fehlen leider bis jetzt. Die bekannten Gesetzmäßigkeiten lassen sich etwa in folgendes Schema zusammenfassen:

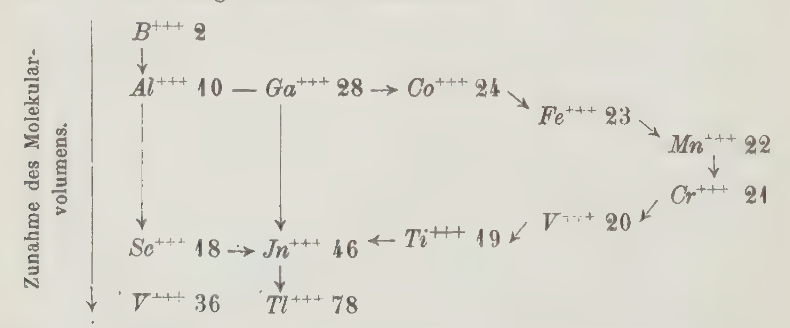


Verglichen mit den Resultaten der Untersuchung von Verbindungen einwertiger Metallatome, drängt sich hier schon eine allgemeine Regel auf. Bevor wir sie mitteilen, wollen wir aber die Verhältnisse isomorpher Reihen dreiwertiger Elemente betrachten, da daraus erkenntlich sein wird, welche Stellung Elemente mit einer Zahl neg. Elektronen von 54—80 einnehmen.

c) Die Volumeneffekte in isomorphen Reihen mit positiv dreiwertigen Metallatomen bzw. Ionen.

Auch hier sind für die Hauptreihe und für die Elemente mit Elektronenzahlen zwischen Sc^{+++} und Y^{+++} die Dichtebestimmungen oft unzuverlässig. (Alaune, Spinelle!) Der Vergleich der Oxyde zeigt jedoch wieder deutlich, daß die Molekularvolumina von Fe^{+++} (23), Cr^{+++} (21), Ti^{+++} (19) kleiner sind als das Molekularvolumen von Sc^{+++} (18) und höher als das von Al^{+++} (10). Die Hydroxyde und Alaune lassen erkennen, daß wenig verschieden von Fe^{+++} und Cr^{+++} sich Mn^{+++} (22) und V^{+++} (20) verhalten. Jn^{+++} (46) schließt sich an Sc^{+++} (18) an, Ga^{+++} (28) an Al^{+++} (10).

Folgendes Schema für diesen ersten Teil zeigt die Analogie mit dem Schema für zweiwertige atomare Bestandteile



Ga^{+++}, Jn^{+++}, Tl^{+++} = 28, 46, 78 bilden eine Nebenreihe mit normalem Verhalten unter sich.

Zwischen Y^{+++} 36 und La^{+++} 54 der Hauptreihe schieben sich nun hinsichtlich der Volumverhältnisse die seltenen Erden ein. Es entsteht so eine von La^{+++} und Y^{+++} begrenzte Gruppe von naheverwandten Elementen. Diese Gruppe hebt sich, worauf schon mehrere Forscher aufmerksam gemacht haben, deutlich von der 10 bis 18er-Gruppe ab.

Die Tabelle 7 gibt über die bekannten Zahlenwerte Aufschluß. Die Dichte des *Cer*-Äthylsulfats fällt stark aus der Reihe; da es sich um eine leicht zersetzliche Substanz handelt, wird die Bestimmung fehlerhaft sein. Im übrigen scheint, abgesehen von einem eventuellen Minimum, die Folge gegeben durch: zunehmende Elektronenzahl = abnehmendes Volumen. Unregelmäßigkeiten mögen auf der Unreinheit der Substanzen oder auf kleinen Fehlern in der Dichtebestimmung beruhen. Da die Differenz der Molekularvolumina nirgends groß ist, können derartige Erscheinungen von erheblichem Einfluß sein.

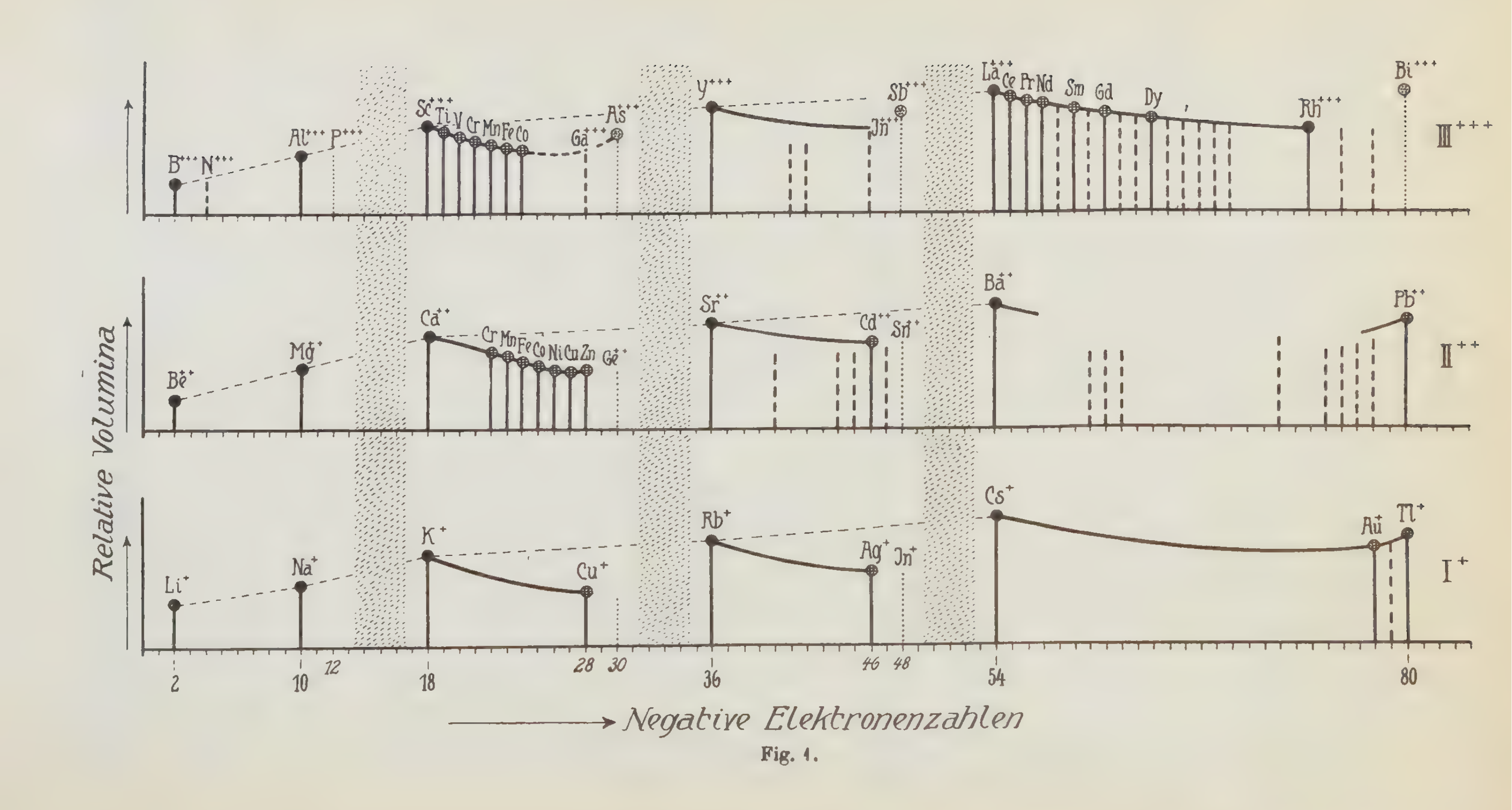
As^{+++} 30, Sb^{+++} 48, Bi^{+++} 80 lassen sich nur unter sich (siehe Tabelle 8), nicht mit den anderen dreiwertigen Elementen vergleichen. Zeigen schon 28, 46, 78 bei den einwertigen Metallen selbständigen Charakter, so bilden hier die Endglieder zwischen 18 und 36 (d. h. 30), zwischen 36 und 54 (d. h. 48), zwischen 54 und ?86 (d. h. 80) eine ganz neuartige Nebenreihe. Im weiteren Sinne gehören P^{+++} 12 und N^{+++} 4 dazu. Vermutungsweise (man betrachte die Oxyde) wären die Molekularvolumina bei gleicher Struktur eher größer als die respektiven von 10, 18, 36.

Überblickt man alle bis jetzt gefundenen Regelmäßigkeiten, die naturgemäß durch zielbewußte Untersuchungen noch mehr befestigt werden müssen, so läßt sich etwa ein Diagramm konstruieren, wie es Fig. 1 zeigt. Aus ihm ist besonders gut die Periodizität der Erscheinungen ersichtlich. Auf der Abszissenachse ist die Zahl der negativen Elektronen abgetragen. Die Ordinaten illustrieren die in den isomorphen Verbindungen bemerkbaren Volumverhältnisse. Natürlich handelt es sich hierbei nur darum, qualitativ zum Ausdruck zu bringen, was nach den vorhandenen Daten als Regel erscheint[1]). Die schraffierten Gebiete umfassen durchgehende Gebiete, in denen entsprechendwertige Elemente nicht vorkommen oder doch sehr unbeständige Verbindungen liefern.

d) Die Volumeneffekte in isomorphen Reihen mit positiv vierwertigen Atomen.

Die Daten sind ziemlich spärlich und zum Teil der Revision bedürftig. Immerhin ist ersichtlich, daß in der Hauptreihe Si^{++++} 10, Ti^{++++} 18,

1) Es ist in jeder Reihe die eine Ordinate beliebig groß gewählt worden. Der Verlauf ist nur schematisch gezeichnet worden, da für genaue Daten das Material noch nicht exakt genug ist. Es besteht die Absicht, in meinem Laboratorium diesbezügliche neue Dichtebestimmungen ausführen zu lassen.



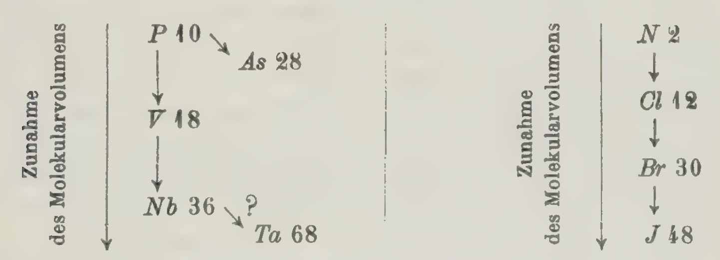
B+++
N+++
Al+++
P+++
Sc+++
Ti
V
Cr
Mn
Fe
Co
Ga++
As++
Y+++
Jn++
Sb+++
La+++
Ce
Pr
Nd
Sm
Gd
Dy
Rh+++
Bi+++
III+++
Be++
Mg++
Ca++
Cr
Mn
Fe
Co
Ni
Cu
Zn
Ge++
Sr++
Cd++
Sn++
Ba++
Pb++
II++
Li+
Na+
K+
Cu+
Rb+
Ag+
Jn+
Cs+
Au+
Tl+
I+
2
10
12
18
28
30
36
46
48
54
80
Relative Volumina
Negative Elektronenzahlen

Fig. 1.

Zr^{++++} 36 das Molekularvolumen mit steigender Elektronenzahl zunimmt, daß ähnlich wie 10 sich Mn^{++++} 21 verhält, und daß die Palladium-Platinmetalle viel kleinere Volumenverhältnisse bedingen, als ihnen hinsichtlich der Ordnungszahlen (im Vergleich zur Hauptreihe) zukommen würden. Deutlich sind auch in isomorphen Verbindungen die Molekularvolumina bei Anwesenheit von Sn^{++++} 46 größer als bei Anwesenheit von *Ru*, *Mo*, *Pd* oder *Pt*.

e) Die Volumeneffekte in isomorphen Reihen mit höherwertigen (positiven) Atomen.

Positiv fünffach geladene Atome müssen als P^{+++++}, As^{+++++}, V^{+++++} nach Kossel in den Phosphaten, Arsenaten und Vanadaten angenommen werden, ferner Sb^{+++++}, Bi^{+++++}, Nb^{+++++}, Ta^{+++++} in den Antimonaten, Wismutaten, Niobaten und Tantalaten. Für sich eine Gruppe bilden N^{+++++}, Cl^{+++++}, Br^{+++++}, J^{+++++} in den Nitraten, Chloraten, Bromaten und Jodaten. Die Verwandtschaftsverhältnisse sind nicht mehr durch die Hauptreihe 2 → 10 → 18 → 36 → 54 streng vorgezeichnet; diese zerfällt mehr oder weniger in drei Teilstücke. An N^{+++++} 2 schließen sich enger an Cl^{+++++} 12, Br^{+++++} 30 und anhangsweise J^{+++++} 48. Mit P^{+++++} 10, V^{+++++} 18 ist in Verbindungen meist streng As^{+++++} 28 isomorph, währendem Nb^{+++++} 36 mit Ta^{+++++} 68 und entfernter mit Sb^{+++++} 46 eventuell Bi^{+++++} 78 Verwandtschaft zeigt. Miteinander verglichen werden können im allgemeinen nur diese drei Teilgruppen. Leider liegen auch für sie nur lückenhafte Daten vor, wie die Tabellen 11 und 12 zeigen. Systematische Untersuchungen müssen hier Klarheit schaffen. Das erkennbare Verhalten wird vorläufig durch folgende Schemata wiedergegeben:



Die Beziehung $V \rightarrow Nb$ folgt aus dem Verhalten der Pentoxyde V_2O_5, Nb_2O_5. Die Beziehung $Br \rightarrow J$ ist sehr wahrscheinlich nach den Volumenverhältnissen kristallographisch nahezu gleicher Substanzen.

Verglichen mit den Angaben über ein-, zwei-, dreiwertige Atome fällt auf, daß 28 nun deutlich höhere Volumina zur Folge hat als 10, allerdings wohl noch etwas niedrigere als 18. Ob das Minimum der Zwischenglieder vorhanden ist, kann nicht beurteilt werden, da fünfwertige Elemente mit Ordnungszahlen zwischen 18 und 28 fehlen. Die bei den fünfwertigen

Elementen erkennbare Tendenz ist noch stärker ausgeprägt bei den sechsfach positiv geladenen Atomen.

S^{++++++} in den Sulfaten (10), Se^{++++++} in den Selenaten (28), Cr^{++++++} in den Chromaten (18) bilden wieder eine verwandte Gruppe. Doch sind jetzt die Molekularvolumina der isomorphen Chromate etwas niedriger als die der Selenate. Die Rekurrenz scheint ganz verschwunden zu sein. Auch die Manganate schließen sich, sofern man dem einzig erhältlichen Wert einiges Gewicht beilegen will, normal an die Chromate an. Wiederum ist 36 (Mo^{++++++} in den Molybdaten) besonders verwandt mit 68 (W^{++++++} in den Wolframaten). Die Dichtebestimmungen der Erdalkalimolybdate und -Wolframate sind der Revision bedürftig, nichtsdestoweniger ist wahrscheinlich, daß die Wolframate etwas höheres Molekularvolumen besitzen als die Molybdate. Über Tellurate, Uranate, Ferrate, Ruthenate, Osmiate fehlen Vergleichsdaten.

Soweit also zuverlässige Daten vorliegen (die Tabelle 13 umfaßt hinsichtlich *S*, *Cr*, *Se* nur eine Auswahl), spricht nichts dagegen, daß bei den sechsfach positiv geladenen Atomen die Molekularvolumina isomorpher Verbindungen stetig mit der Zahl negativer Elektronen des vikariierenden Bestandteiles zunehmen. Das Abklingen der als Rekurrenz bezeichneten Eigenschaft hat einem vollständigen Verlust Platz gemacht. Dabei ist immer zu bedenken, daß bei den höher geladenen Teilchen die Zahl der möglichen Zwischenglieder eine geringere ist als bei den nur ein-, zwei- oder dreifach + geladenen. Jedoch wird durch diese Erscheinung verständlich, daß die volle Isomorphie der Nichtmetalle sich mehr an die Reihenfolge der Ordnungszahlen hält als die der Metalle.

Positiv siebenfach geladene Atome finden sich in den Perchloraten, Permanganaten, Perjodaten und Perrutheniaten. Auch $Cr^{+++++++}$ ist bekannt. Bei gleicher Kristallstruktur können nur $Cl^{+++++++}$ (10) und $Mn^{+++++++}$ (18) verglichen werden. Die Perjodate kristallisieren durchwegs anders ($J^{+++++++} = 46$); jedoch ist wahrscheinlich, daß auch bei gleicher Struktur ihr Molekularvolumen größer als das der Permanganate ist. Über die gefundenen Zahlenwerte gibt Tabelle 14 Auskunft.

f) Zusammenfassung.

Die vergleichende Untersuchung der Molekularvolumverhältnisse in isomorphen Reihen ergibt zweifellos, daß gewisse Regelmäßigkeiten, um nicht zu sagen Gesetzmäßigkeiten, vorhanden sind. Einige dieser waren schon bekannt, insbesondere haben die Untersuchungen von Tutton die Stellung des Tl^{+} festgelegt. Wenn gegen den Geltungsbereich der Gesetzmäßigkeiten Einspruch erhoben wurde (z. B. von F. M. Jäger), so hat es sich meist um untergeordnete Einwände oder um die Ausdehnung auf kristallstrukturell ungleichwertige Verbindungen gehandelt. In seiner Gesamtheit ist

jedoch das Problem meines Wissens noch nicht diskutiert worden, die Periodizität der Erscheinungen tritt daher erst in dieser Arbeit voll und ganz hervor. Sie ergibt sich auf Grundlage der Kosselschen Vorstellungen über das Wesen der Wertigkeit.

Es darf angenommen werden, daß, wenn im prinzipiell gleichen Kristallgebäude beim Ersatz des einen Atomes durch ein anderes das Gesamtvolumen steigt, dem substituierenden Teilchen selbst größeres Volumen zukommt als dem substituierten. Deshalb geben die Untersuchungen auch Aufschluß über die Volumenverhältnisse gleichwertiger Atome. Über die Fragen nach der Konstitution der Atome orientieren sie besser als die sogenannten Atomvolumkurven, welche von L. Meyer zuerst als periodische erkannt wurden. Dort werden ja im festen Zustand Volumverhältnisse ganz verschieden kristallisierender Substanzen verglichen, die zum Teil noch in mehreren Modifikationen vorkommen. Man darf sagen, daß der Kern dessen, was in jenen Kurven zum Ausdruck kommt, hier rein zur Darstellung gelangt.

Es handelt sich bei dem hier durchgeführten Vergleich immer um positiv geladene in Verbandsverhältnis stehende Atome, gleichgültig, ob sie als freie Ionen beständig sind. Die Atome haben also negative Elektronen abgegeben und sich zu einem Typ mit geringerer Elektronenzahl verändert. Die Zahl der abgegebenen Elektronen bedingt die Wertigkeit. Es scheint, als ob die mit Rekurrenz bezeichnete Eigenschaft (abnehmendes Volumen bei zunehmender Elektronenzahl) ausgesprochener bei Elementen ist, die nur ein, zwei oder drei Elektronen abgegeben haben. Bei höherwertigen scheint sie fast ganz zu fehlen. Das macht wahrscheinlich, daß es sich um eine Eigenschaft handelt, die in erster Linie den neutralen Atomen zukommt.

Betrachten wir die ein- bis dreiwertigen Metallatome. Die Hauptreihen sind durch die Elektronenzahlen 2, 10, 18, 36, 54 gegeben. Je höher in diesen Hauptreihen die Elektronenzahl, um so größer das Atomvolumen. Man kann etwa an die sprungweise Bildung neuer äußerer Elektronenringe bei ähnlicher Kernstruktur denken. Wo nun zwischen zwei Gliedern der Hauptreihe gleichwertige Elemente vorkommen, so weisen sie niedrigeres Volumen auf als die Grenzglieder. Denkt man sich die Elemente durch Kern- und Elektronenanlagerung auseinander hervorgegangen, so gilt offenbar für positiv gleichgeladene (besonders ein- bis dreiwertige) Teilchen folgendes. Treten zwischen 18 und 36 oder 36 und 54 oder 54 und ?86 neue Elektronen hinzu unter Bildung eines stabilen gleichwertigen Typus, so findet Kondensation statt. Die Kondensation nimmt zunächst mit zunehmender Elektronenzahl zu, so daß ständig das Volumen kleiner wird. Sie ist aber nur bis zu einem gewissen Grad möglich. In 28, 46 und 78 oder 80 werden relativ stabile Typen gebildet mit Volumina, die ungefähr den Gliedern 10, 18, 36 entsprechen. Es handelt sich um die sogenannten Nebenreihen. Hie und da tritt in 30, 48 eventuell 80 eine meist neuartige zweite Neben-

reihe auf. Zwischen 12 und 18, 30 und 36, 48 und 54 fehlen jedoch stabile +geladene Teilchen. Die Kondensationsmöglichkeiten und Umordnungen im Innern der Atome sind gewissermaßen erschöpft, bis dann (durch neue Ringbildungen) in 18, bzw. 36, bzw. 54 wieder Glieder der Hauptreihe sich bilden und das Spiel von vorne beginnt. Dabei sind es bei zweiwertigen Metallatomen besonders die Intervalle 18—30, bei dreiwertigen 18—30 und 54—80, bei vierwertigen 36—48, die durch Zwischenglieder vertreten sind.

Ordnet man unbekümmert um letzteres alle Elemente so an, wie es die folgende Tabelle zeigt, so erhält man eine angenähert gültige Übersicht über die Molekularvolumverhältnisse isomorpher Reihen. Es nimmt im allgemeinen (natürlich nur soweit die Möglichkeit des Ersatzes gleichstark geladener Teilchen besteht) in den Vertikalreihen nach unten das Molekularvolumen zu, in den Horizontalreihen von links nach rechts, in einem meist bedeutend schwächeren Betrag, ab. Von der Doppelkolonne *Li* bis zur Doppelkolonne *C* sind in den Horizontalreihen die Volumverhältnisse sehr wenig voneinander verschieden.

He	*Li*		*Be*		*B*		*C*		*N*		*O*		*F*		
Ne	*Na*	*Cu*	*Mg*	*Zn*	*Al*	*Ga*	*Ge*	*Si*	*As*	*P*	*Se*	*S*	*Br*	*Cl*	*Fe, Co, Ni*
A	*K*	*Ag*	*Ca*	*Cd*	*Sc*	*Jn*	*Sn*	*Ti*	*Sb*	*V*	*Te*	*Cr*	*J*	*Mn*	*Ru, Rh, Pd*
Kr	*Rb*	*Au*	*Sr*	*Hg*	*Y*	*Tl*	*Pb*	*Zr*	*Bi*	*Nb*	*Po*	*Mo*	—	—	*Os, Jr, Pt*
X	*Cs*	—	*Ba*	*Ra*	*La*	*Ac*	*Th*	*Ce*	*Pa*	*Ta*	*U*	*W*	—	—	*Pr, Nd, Sm, En, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tu I, Yb, Ln, Tu II*

Im Verein mit den Kosselschen Erläuterungen geben diese Befunde über die Volumverhältnisse die Grundlage zur Erklärung der bei der Isomorphie auftretenden Erscheinungen. Davon soll in einem zweiten Artikel die Rede sein, nachdem auch untersucht worden ist, welcher Art die Veränderungen sind, wenn zwei Teilchen durch zwei andere ersetzt werden, deren Ladungssumme (Wertigkeitssumme) bloß gleich ist.

Nur kurz möge noch die Ausnahmestellung der Alkalihalogenide besprochen werden. (Siehe S. 18.) Daß sie (Rekurrenz in der Hauptreihe) singulär dasteht, ist jetzt deutlich geworden. Nun ist zunächst zu bedenken, daß alle Dichtebestimmungen sich auf gewöhnliche gleiche Temperatur beziehen. Streng sollten die Volumverhältnisse bei übereinstimmenden Temperaturen verglichen werden. Vor allem aber ist ja bereits S. 15 auf den Umstand aufmerksam gemacht worden, daß Atome bei Temperatur-

veränderungen innerkonstitutionelle Umlagerungen erleiden können, die ohne Zerstörung des Kristallbauplanes die Symmetriewirkung verändern. Äußerlich bleibt die Kristallstruktur die gleiche. Treten in einer isomorphen Reihe für die vikariierenden Bestandteile derartige enantiotrope Umwandlungspunkte auf, so dürfen natürlich in unserem Sinne nur auf gleicher Seite der Umwandlungspunkte liegende Substanzen verglichen werden. Bei den Alkalimetallen sind, worauf ich früher schon aufmerksam machte, derartige Umwandlungen vorhanden, und da bei den Halogeniden die Symmetrie im kubischen System bleibt, ist nicht leicht möglich zu entscheiden, ob eine gegebene Substanz zur niedrigsymmetrischen oder höhersymmetrischen Gestaltengruppe gehört. $CsCl$ weist beispielsweise bei 479° eine derartige Umwandlung auf, für $RbCl$ und KCl ist sie noch nicht gefunden worden. Es ist also die Möglichkeit vorhanden, daß die Ausnahmestellung der Alkalihalogenide mit diesen Umwandlungserscheinungen im Zusammenhang steht. Neue Untersuchungen müssen darüber aufklären, wie denn überhaupt diese statistische Zusammenstellung in erster Linie auf Mängel aufmerksam zu machen und eine Fülle neuer ergänzender oder verifizierender Arbeiten auszulösen hat.

Sind die bis jetzt darin gefundenen (und im Vorhergehenden kurz erläuterten) Regelmäßigkeiten tatsächlich von allgemeiner Geltung, so läßt sich einer Dichtebestimmung natürlich sofort ansehen, ob sie richtig sein kann, wie es auch möglich werden wird, bei Kenntnis von zwei Gliedern einer isomorphen Reihe, das spezifische Gewicht irgend eines dritten Gliedes angenähert vorauszusagen. Eine so einfache (und doch nur allzu häufig bloß approximativ ausgeführte) Bestimmung, wie die Dichtebestimmung, vermag im Verein mit kristallographischen oder kristallstrukturellen Untersuchungen Auskunft über atomare Verhältnisse zu geben. Möge ihr daher mehr Sorgfalt zugewendet werden als bis jetzt üblich war.

Nachtrag. Nachdem diese Arbeit schon längst geschrieben und in einem Vortrag auf der Versammlung deutscher Chemiker in Hannover (anfangs September 1920) über die Ergebnisse berichtet worden war, ist mir der im Augustheft des »Philosophical Magazine« 1920 befindliche Aufsatz von W. L. Bragg über »The Arrangement of Atoms in Crystals« bekannt geworden. Bragg kommt von einem ganz anderen Gesichtspunkte ausgehend (direkte Strukturvergleiche) zu Resultaten, die bis in die Einzelheiten mit meinen etwas allgemeineren übereinstimmen. Es wird in der Fortsetzung dieses Artikels näher darauf bezug zu nehmen sein.

Darin soll auch gezeigt werden, wie die erhaltenen Daten Aufschlüsse über die Konstitution der Atome geben.

Tabelle I

Verbindung	K^+ 18			Rb^+ 36		
	spezifisches Gewicht	Äquiv.-Gewicht	Äquivalent-Volumen	spezifisches Gewicht	Äquiv.-Gewicht	Äquivalent-Volumen
(kubisch)	1,995	74,5	37,4	2,807	120,91	43,1
(»)	2,754	119,02	43,2	3,358	165,37	49,2
(»)	3,134	166,02	53,0	3,567	212,37	59,5
$\frac{CN)_6 \cdot 2\,H_2O}{4}$ (triklin)	—	—	—	2,345	147,408	63
$\frac{F_6}{}$ (kubisch)	2,746	110,25	40,2	3,338	156,6	46,9
O_3 (rhomb. pseudohexagonal)	2,111	101,11	(47,9)	3,116	147,46	47,3
O_4 (rhombisch)	2,525	138,56	54,9	3,014	184,91	61,3
O_4 (rhombisch)	2,7032	158,03	58,5	3,235	204,38	63,2
$\frac{}{4}$ (rhombisch)	2,657	87,13	32,8	3,615	133,48	36,9
$\frac{O_4}{}$ (rhombisch)	3,067	110,7	36,1	3,902	157,05	40,3
$\frac{O_4)_2Mg \cdot 6\,H_2O}{2}$	2,034	201,368	99,0	2,386	247,718	103,8
$\frac{O_4)_2Mn \cdot 6\,H_2O}{2}$	—	—	—	2,459	263,023	106,9
$\frac{O_4)_2Fe \cdot 6\,H_2O}{2}$	2,177	217,128	99,8	2,518	263,478	104,6
$\frac{O_4)_2Ni \cdot 6\,H_2O}{2}$	2,233	218,548	97,9	2,583	264,898	102,3
$\frac{O_4)_2Co \cdot 6\,H_2O}{2}$	2,212	218,693	98,8	2,557	265,048	103,6
$\frac{O_4)_2Cu \cdot 6\,H_2O}{2}$	2,224	220,993	99,4	2,570	267,343	104,0
$\frac{O_4)_2Zn \cdot 6\,H_2O}{2}$	2,246	221,893	98,8	2,591	268,243	103,5

alimetalle).

Cs+ 54			Tl+ 80			Volumdifferenzen			Bemerkungen
ez. w.	Äquiv.-Gewicht	Äquiv.-Vol.	spezifisches Gewicht	Äquiv.-Gewicht	Äquivalent-Volumen	Rb — K	Cs — Rb	Tl — Cs	
92	168,27	42,2	7,02	239,46	34,1	+ 5,7	— 0,9	— 8,1	Die Reihe ist vo Cs an anormal, C weist bei 479° einen Umwand-lungspunkt an
63	212,73	47,6	7,540	283,92	37,7	+ 6,0	— 1,6	— 9,9	
37	259,73	57,3	?	330,92	—	+ 6,5	— 2,2	—	
–	—	—	4,64—4,71	265,983	um 57	—	—	—	
76	203,96	60,3	—	—	—	+ 6,7	+ 13,4	—	spez. Gewicht de Cs-Salzes wohl falsch. (Alte Be stimmung.)
87	194,82	52,8	5,55	266,01	47,9	—	+ 5,5	— 4,9	KNO_3 hat sicher lich andereStruk tur als die Rb- Cs-Salze.
27	232,27	69,8	4,89	303,46	62,1	+ 6,4	+ 8,5	— 7,7	? das Verhalten des Tl-Salzes.
97	251,74	70,0	—	—	—	+ 4,8	+ 6,8	—	
46	180,84	42,6	6,765	252,03	37,3	+ 4,1	+ 5,7	— 5,3	
56	204,41	45,9	6,875	275,6	40,1	+ 4,2	+ 5,6	— 5,8	
76	295,078	110,3	—	—	—	+ 4,8	+ 6,5	—	Alle besitzen monokline, unte sich ähnliche Struktur.
38	310,383	113,3	—	—	—	—	+ 6,4	—	
96	310,838	111,2	—	—	—	+ 4,8	+ 6,6	—	
65	312,258	109,0	—	—	—	+ 4,4	+ 6,7	—	
37	312,403	110,1	—	—	—	+ 4,8	+ 6,5	—	
54	314,703	110,3	—	—	—	+ 4,6	+ 6,3	—	
75	315,60	109,8	3,720	—	103,9	+ 4,7	+ 6,3	— 5,9	

Tabelle

Verbindung	K^+ 18			Rb^+ 36		
	spezifisches Gewicht	Äquiv.-Gewicht	Äquivalent-Volumen	spezifisches Gewicht	Äquiv.-Gewicht	Äquivalent-Volumen
$\frac{O_4)_2Cd \cdot 6\,H_2O}{2}$	—	—	—	2,672	294,758	109,2
$\frac{eO_4)_2Mg \cdot 6\,H_2O}{2}$	2,365	248,508	105,1	2,684	294,858	109,9
$\frac{eO_4)_2Zn \cdot 6\,H_2O}{2}$	2,558	269,033	105,2	2,858	315,383	109,9
$O_4)_2Al \cdot 12\,H_2O$	1,757	474,512	270,1	1,890	520,862	275,6
$O_4)_2V \cdot 12\,H_2O$	1,782	498,412	279,7	1,915	544,762	284,5
$O_4)_2Cr \cdot 12\,H_2O$	1,817 (1,849)	499,412	274,8 (270,1)	1,946 (1,969)	545,762	280,4 (277,2
$O_4)_2Fe \cdot 12\,H_2O$	1,806 (1,831)	503,252	278,6 (274,8)	1,946 (1,952)	549,602	286,8 (281,5
$O_4)_2Ga \cdot 12\,H_2O$	1,895	517,312	273,0	1,962	563,662	287,3!
$O_4)_2In \cdot 12\,H_2O$	—	—	—	?2,065	608,562	294,7?
$eO_4)_2Al \cdot 12\,H_2O$	1,998—2,004	568,792	284,4	2,134	615,142	288,2
$eO_4)_2Cr \cdot 12\,H_2O$	2,078	593,692	285,7	2,218	640,042	288,5
$\frac{{}_4H_4O_6}{2}$ (trigonal)	—	—	—	2,692	159,466	59,2
${}_4H_4O_6Li \cdot H_2O$ (rhombisch) . .	—	—	—	2,281	258,438	113,3
${}_4H_4O_6 \cdot Na \cdot 4\,H_2O$ (rhombisch)	1,790	282,196	158,7	—	—	—
${}_4H_4O_6H$ (triklin, monoklin) . .	1,954	188,14	96,3	2,282	234,49	102,8
$Cl_3CO_2H \cdot CCl_3CO_2$ (tetrag.) . .	2,005	364,868	182,0	—	—	—
$\frac{g(CrO_4)_2 \cdot 6\,H_2O}{2}$ (monoklin) . .	—	—	—	2,466	267,658	108,5

alimetalle) (Fortsetzung).

ez. v.	Cs^+ 54 Äquiv.- Gewicht	Äquiv.- Vol.	Tl^+ 80 spezifisches Gewicht	Äquiv.- Gewicht	Äquivalent- Volumen	Volumdifferenzen *Rb* — *K*	*Cs* — *Rb*	*Tl* — *Cs*	Bemerkungen
55	339,118	114,7	—	—	—	—	+ 5,5	—	Alle besitzen monokline, unter sich ähnliche Struktur.
39	342,218	116,4	—	—	—	+ 4,8	+ 6,5	—	
1	362,748	116,2	—	—	—	+ 4,7	+ 6,3	—	
1?	568,222	288,3?	2,329—2,318	639,412	274,5—275,8	+ 5,5	+ 12,7?	— 12,5?	Alle besitzen kubische unter sich ähnliche Struktur.
33	592,122	291,2	2,342	663,312	283,2	+ 4,8	+ 6,7	— 8,0	
53	593,122	290,3	2,386 (2,402)	664,312	278,4 (276,5)	+ 5,6 (+ 7,1)	+ 9,9	— 11,9	
61	596,962	289,7	2,385 (2,351)	668,152	280,2 (284,2)	*ca.* + 7,5	*ca.* 7?	*ca.* — 8	
13	611,022	289,2	2,477	682,212	275,4	+ 14,3!	+ 1,9	— 13,8	
41	655,922	292,7	—	—	—	—	?	—	
24	662,402	297,9	2,503	733,692	293,1	+ 3,8	+ 9,7	— 4,8	
-	—	—	2,630	758,592	288,8	+ 2,8	—	(*Tl*~*Rb*)	
-	—	—	4,80	278,016	57,9	—	—	—	
-	—	—	3,356	376,988	112,3	—	—	—	
-	—	—	2,580	447,096	173,3	—	—	—	
-	—	—	3,494	353,04	101,0	6,5	—	—	
-	—	—	2,822	529,768	187,7	—	—	—	
7	315,018	114,6	—	—	—	—	6,1	—	

Tabelle 2 (Alkalimetalle).

Verbindung	Li^{+} 2			Na^{+} 10			K^{+} 18			Rb^{+} 36			Volumdifferenzen		
	spez. Gew.	Äquiv. Gew.	Äqu.-Vol.	spez. Gew.	Äquival. Gewicht	Äqu.-Vol.	spezifisches Gewicht	Äquival. Gewicht	Äqu.-Vol.	spez. Gew.	Äquival. Gewicht	Äqu.-Vol.	*Na-Li*	*K-Na*	*Rb-K*
Cl (kubisch)	2,068	42,40	20,5	2,173	58,46	26,9	1,995	74,50	37,4	2,807	120,91	43,1	+ 6,4	+ 10,5	+ 5,7
Br (»)	3,464	86,86	25,1	3,198	102,92	32,2	2,754	119,02	43,2	3,358	165,37	49,2	+ 7,1	+ 11,0	+ 6,0
J (»)	4,061	133,86	33,0	3,654	149,92	41,0	3,134	166,02	53,0	3,567	212,37	59,5	+ 8,0	+ 12,0	+ 6,5
F (»)	2,295	25,94	11,3	2,558	42,0	16,4	um 2,4	58,1	um 24	—	—	—	+ 5,1	+ 7,4	—
$\frac{CuCl_4 \cdot 2\,H_2O}{2}$ (tetrag.)	—	—	—	—	—	—	2,41	159,821	66,3	2,895	206,171	71,2	—	—	+ 4,9
JO_4 (tetragonal) . . .	—	—	—	3,865	213,92	55,3	3,618	230,02	63,6	3,918	276,37	70,5	—	+ 8,3	+ 6,9
$\frac{(SO_4)_2Mn \cdot 2\,H_2O}{2}$ (trikl.)	—	—	—	—	—	—	2,632	180,641	68,6	2,980	226,991	76,2	—	—	+ 7,6
$(SO_4)_2Al \cdot 12\,H_2O$ (kub.)	—	—	—	1,691	458,42	271,1	1,757	474,512	270,1	1,890	520,862	275,6	—	— 1,0	+ 5,5
$(SeO_4)_2Al \cdot 12\,H_2O$ (»)	—	—	—	2,067	552,692	267,4	1,998—2,004	568,792	284,4	2,134	615,142	288,2	—	+ 17?	+ 3,8
$\frac{Cr_2O_7}{2}$ (triklin) . . .	—	—	—	—	—	—	2,67	147,1	55,4	3,125	193,45	61,9	—	—	+ 6,8
	—	—	—	—	—	—	—	—	—	3,021 (mkl.)	193,45	64,0 (mkl.)	—	—	—
$C_4H_4O_6Tl \cdot 2\,H_2O$ (trikl.)	3,144	395,004	125,6	3,289	411,064	125,0	—	—	—	—	—	—	—	—	—

Tabelle 3 (Einwertige Metalle).

Verbindung	Na^{+} 10			Cu^{+} 28			Ag^{+} 46			Au^{+} 78			Differenzen		
	spez. Gew	Äquival Gew.	Äqu.-Vol.	spez. Gew.	Äquival. Gew.	Äqu.-Vol.	spez. Gew.	Äquival. Gew.	Äqu.-Vol.	spez. Gew.	Äqu. Gew.	Äqu.-Vol.	Cu-Na	Ag-Cu	Au-Ag
$\frac{S}{2}$ (kubisch) . . .	—	—	—	5,785[1]	79,6	ca. 14	7,28	123,91	ca. 17	—	—	—	—	+ ca. 3—3,5	—
$\frac{Te}{2}$ (») . . .	—	—	—	—	—	—	8,318	171,63	ca. 20,5	um 11[2]	260,9	ca. 24	—	—	ca. 3,5—3
Cl (») . . .	2,173	58,46	26,9	(3,7)	(99,03)	(26,7)	5,517	143,34	um 26	—	—	—	—	—	—
Br (») . . .	3,198	102,92	32,2	(4,72)	(143,49)	(30,4)	6,215	187,70	30,2	—	—	—	—	—	—
$\frac{(NCS)_7SrCs_3}{2}$ (tetr.)	—	—	—	2,882	509,845	176,9	2,969	554,155	186,6	—	—	—	—	+ 9,3	—
$\frac{(NCS)_7BaCs_3}{2}$ (»)	—	—	—	2,924	534,715	182,9	3,026	579,025	194,7	—	—	—	—	+ 8,8	—
ClO_3 (kubisch) . .	2,49	106,46	42,8	—	—	—	4,21[3]	191,34	45,4	—	—	—	Diff. $Ag - Na = +2,6$		—
$\frac{SO_4}{2}$ (rhombisch) .	2,69	71,03	26,4	—	—	—	5,42	155,91	28,8	—	—	—	Diff. $Ag - Na = +2,4$		—
$\frac{SeO_4}{2}$ (») .	3,2	94,6	29,6	—	—	—	5,92	179,48	30,3	—	—	—	Diff. $Ag - Na = +0,7$		—
$SO_3 \cdot H_2O$ (rhomb.)	2,196	121,076	55,1	—	—	—	3,620	205,956	56,9	—	—	—	Diff. $Ag - Na = +1,8$		—

1) Ist das spezifische Gewicht des rhombischen Cu_2S, allein die bei 91° stattfindende Umwandlung ist dilatometrisch nicht bemerkbar, so daß angenommen werden muß, das kubische Cu_2S besitze nahezu dasselbe spezifische Gewicht.

2) Schätzungsweise berechnet aus den Mischkristallen $(Ag, Au)_2 Te$, dem Petzit, unter Annahme linearen Verlaufes.

3) Spezifisches Gewicht des reinen kubischen $AgClO_3$, berechnet aus Mischkristallen.

Tabelle 4 siehe Seite 42.

Tabelle 5

	Mg^{++} 10			Zn^{++} 28			Cu^{++} 27			Ni^{++} 26		
	spez. Gewicht	Äquiv.-Gewicht	Äqu.-Vol.	spez. Gew.	Äquiv.-Gewicht	Äqu.-Vol.	spez. Gew.	Äquiv.-Gewicht	Äquiv.-Vol.	spez. Gew.	Äquiv.-Gewicht	Äqu.-Vol.
O (kubisch) [1]	3,636	40,32	11,1	—	—	—	—	—	—	6,8–6,69	74.68	11,0–11,2
$(OH)_2$ (trigonal)	2,36	58,336	24,7	—	—	—	—	—	—	—	—	—
S (kubisch)	2,85	56,38	19,8	—	—	—	—	—	—	—	—	—
$Cl_6 \cdot NH_4 \cdot 6\,H_2O$ (pseudotetragonal)	1,456	256,838	176,4	—	—	—	—	—	—	1,645	291,198	177,0
$SiF_6 \cdot 6\,H_2O$ (trigonal)	1,761	274,716	156,0	2,104	315,766	150,8	2,182	313,966	143,9	2,109	309,076	146,5
$SnF_6 \cdot 6\,H_2O$ (»)	—	—	—	2,445	406,166	166,1	—	—	—	2,448	399,476	163,2
$SnCl_6 \cdot 6\,H_2O$ (»)	2,080	463,876	223,0	—	—	—	—	—	—	2,326	498,236	214,2
$PtCl_6 \cdot 6\,H_2O$ (»)	2,437	540,376	221,7(–)	2,717	581,426	214,0	2,734	579,626	212,0	2,798	574,736	205,4
$PdCl_6 \cdot 6\,H_2O$ (»)	2,124	451,876	212,7	2,353	492,926	208,9	—	—	—	2,353	486,236	206,7
$PtJ_6 \cdot 9\,H_2O$ (»)	3,458	1143,184	330,6	3,689	1184,234	321,0	—	—	—	3,549	1177,544	331,8
$PtCl_6 \cdot 12\,H_2O$ (»)	2,060	648,472	314,8	—	—	—	—	—	—	—	—	—
$PtBr_6 \cdot 12\,H_2O$ (»)	2,802	915,232	326,6	2,877	956,282	332,4	—	—	—	—	—	—
$(NO_3)_2 \cdot 6\,H_2O$ (monoklin)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	2,020	290,796	143,9
CO_3 (rhomboedrisch)	3,037	84,32	27,8	4,45	125,37	28,2	—	—	—	—	—	—
$\left[\frac{SiO_4}{2}\right]$ (rhombisch) [2]	3,216	70,47	21,9	—	—	—	—	—	—	4,85	104,83	21,5
$[SO_4] \cdot H_2O$ (monoklin)	2,569	138,396	53,9	—	—	—	—	—	—	—	—	—
$[SeO_4] \cdot 2\,H_2O$ (rhombisch)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
$[SO_4] \cdot 5\,H_2O$ (triklin)	1,718 ?	210,46	122,5 ?	—	—	—	2,28	249,71	109,5	—	—	—
$[SeO_4] \cdot 5\,H_2O$ (»)	—	—	—	2,591	298,65	115,3	2,559	296,85	116,0	—	—	—
$[SeO_4] \cdot 6\,H_2O$ (tetragonal)	—	—	—	2,325	316,666	136,2	—	—	—	2,314	309,976	133,9
$[SeO_4] \cdot 6\,H_2O$ (monoklin)	1,928	275,616	142,9	—	—	—	—	—	—	—	—	—
$[SO_4] \cdot 6\,H_2O$ (»)	1,734	228,476	131,8	2,072	269,526	130,8	—	—	—	2,04	262,836	129,0
$[SO_4]_2 \cdot C_2H_4(NH_2)_2 \cdot 4\,H_2O$ (triklin)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
$[SO_4] \cdot 7\,H_{\S}O$ (monoklin)	1,691 ber.	246,492	145,8	—	—	—	2,1 ?	285,742	ca. 136 ?	—	—	—
$[SO_4] \cdot 7\,H_2O$ (rhombisch)	1,694	246,492	145,5	2,0	287,542	143,8	—	—	—	1,95	280,852	144,0
$[SO_4]_2K_2 \cdot 2\,H_2O$ (triklin)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
$[CrO_4]_2K_2 \cdot 2\,H_2O$ (»)	2,602	370,552	142,3	—	—	—	—	—	—	—	—	—
$[SeO_4]_2K_2 \cdot 2\,H_2O$ (»)	—	—	—	3,210	466,002	145,2	—	—	—	—	—	—
$[SO_4]_2 \cdot K_2 \cdot 6\,H_2O$ (monoklin)	2,034	402,736	198,0	2,246	443,786	197,6	2,224	441,986	198,6	2,233	437,096	195,7
$[SO_4]_2 \cdot Rb_2 \cdot 6\,H_2O$ (»)	2,386	495,436	207,6	2,591	536,486	207,1	2,570	534,686	208,1	2,583	529,796	204,7
$[SO_4]_2 \cdot Cs_2 \cdot 6\,H_2O$ (»)	2,676	590,156	220,5	2,875	631,206	219,5	2,854	629,406	220,5	2,865	624,516	217,9
$[SeO_4]_2 \cdot K_2 \cdot 6\,H_2O$ (»)	2,365	497,016	210,2	2,558	538,066	210,4	2,527	536,266	212,2	2,539	531,376	209,8
$[SeO_4]_2 \cdot Rb_2 \cdot 6\,H_2O$ (»)	2,684	589,716	219,7	2,868	630,766	219,8	—	—	—	—	—	—
$[StO_4]_2Cs_2 \cdot 6\,H_2O$ (»)	2,939	684,436	232,8	3,121	725,486	232,4	—	—	—	—	—	—
$[S_2O_6] \cdot 6\,H_2O$ (triklin)	1,666	292,536	175,6	1,915	333,58	174,6	—	—	—	1,908	326,896	171,3
$[Al_2O_4]$ (kubisch)	3,55	142,52	40,2	4,58	183,57	40,1	—	—	—	—	—	—
$[Cr_2O_4]$ (»)	4,415	192,32	43,5	5,31	233,37	43,9	—	—	—	—	—	—
$(CH_3COO)_2 \cdot 4\,H_2O$ (monoklin)	1,45	214,432	147,8	—	—	—	—	—	—	1,74	248,792	143,0
$\frac{[AsO_4] \cdot OH}{2}$ (rhombisch)	—	—	—	4,476	143,354	32,0	4,38	141,554	32,3	—	—	—
$\frac{(PO_4)_2 \cdot 8\,H_2O}{3}$ (monoklin)	2,195	135,723	61,9	—	—	—	—	—	—	—	—	—
$\frac{(AsO_4)_2 \cdot 8\,H_2O}{3}$ (monoklin)	2,609	165,003	63,2	—	—	—	—	—	—	—	—	—

[1]) Die hexagonalen, strukturell aber vielleicht nicht gleichgebauten BeO und ZnO ergeben folgende Volumenzahlen: 8,2 und 14,1.

[2]) Die rhomboedrischen: $\frac{[SiO_4]}{2}\,Zn = 28{,}4$, $\frac{SiO_4}{2}\,Be = 18{,}4$

weiwertige Metalle).

Co++ 25			*Fe*++ 24			*Mn*++ 23			*Ca*++ 18			*Cd*++ 46		
spez. Gewicht	Äquiv.-Gewicht	Äqu.-Vol.	spez. Gewicht	Äquival.-Gewicht	Äqu.-Vol.	spez. Gewicht	Äquiv. Gewicht	Äqu.-Vol.	spez. Gewicht	Äquiv.-Gewicht	Äqu.-Vol.	spez. Gewicht	Äquiv.-Gewicht	Äquiv.-Vol.
6,52	74,97	11,5	—	—	—	5,091	70,93	13,9	3,316	56,07	16,7	8,183	128,4	15,7
—	—	—	—	—	—	3,258	88,946	27,3	—	—	—	4,79	146,416	30,5
—	—	—	—	—	—	4,04	86,99	21,5	2,8	72,13	25,7	—	—	—
—	—	—	1,46 ?	288,358	197,5?	—	—	—	—	—	—	—	—	—
2,067	309,366	149,7	—	—	—	1,858	305,326	164,3	—	—	—	—	—	—
2,394	399,766	167,0	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
2,298	496,526	216,9	—	—	—	2,215	494,486	223,3	—	—	—	—	—	—
2,699	575,026	213,0	2,714	571,896	210,7	2,692	570,986	212,1	—	—	—	2,882	628,456	218,1
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
3,618	1177,834	325,5	3,455 ?	1174,704	340,0?	3,604	1173,794	325,7	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	2,112	679,082	321,5	—	—	—	—	—	—
2,762	949,882	343,9	—	—	—	2,759	945,842	342,7	—	—	—	—	—	—
1,888	291,086	154,2	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	3,88	115,84	29,9	3,66	114,93	31,4	2,75	100,07	36,4	4,96	172,4	34,8
4,63	105,12	22,7	4,34	101,99	23,5	4,08	101,08	24,8	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	3,786	226,476	59,8
—	—	—	—	—	—	2,949	234,162	79,4	—	—	—	3,632	291,68	80,3
—	—	—	—	—	—	2,103	241,07	114,6	—	—	—	—	—	—
2,512	292,25	116,3	—	—	—	2,334	288,21	123,4	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
2,175	310,266	142,7	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
2,00	263,126	131,6	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	1,987	380,128	191,3	1,941	379,198	195,4	—	—	—	2,171	436,668	201,1
1,96	281,142	143,4	1,898 ber.	278,012	146,5	—	—	—	—	—	—	2,48 ber.	334,572	134,9
—	—	—	1,875	278,012	148,2	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	2,683	362,192	135,0	2,632	361,282	137,2	—	—	—	2,922	418,752	143,3
—	—	—	—	—	—	—	—	—	2,411	386,302	160,2	—	—	—
—	—	—	—	—	—	3,070	455,562	148,4	—	—	—	3,38	513,032	151,8
2,212	437,386	197,6	2,169	434,256	200,2	—	—	—	—	—	—	—	—	—
2,557	530,086	207,2	2,516	526,956	209,4	2,459	526,046	213,8	—	—	—	2,672	583,516	218,4
2,837	624,806	220,3	2,791	621,676	222,7	2,738	620,766	226,6	—	—	—	2,955	678,236	229,4
2,514	531,666	211,5	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	1,757	323,146	183,9	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	4,12	173,13	42,0	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	4,87	222,93	45,9	—	—	—	5,79	280,4	48,4
1,70	249,082	146,5	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	2,68	167,248	64,8	—	—	—	—	—	—	—	—	—
2,95 ? (Nat. Kr.)	199,658	67,6	2,96 ? (Nat.Kr.)	196,528	66,4	—	—	—	—	—	—	—	—	—

Tabelle 6

	Al^{+++} 10			Ga^{+++} 28			Fe^{+++} 23		
	spez. Gewicht	Äquiv.-Gew.	Äquival.-Volumen	spez Gewicht	Äquiv.-Gewicht	Äquiv.-Vol	spez. Gewicht	Äquiv.-Gewicht	Äquiv.-Vol.
R_2O_3 (rhomboedrisch) (doppelt)	3,99	102,2	25,6	—	—	—	5,30	159,68	30,1
$O \cdot OH$ (rhombisch)	3,45	60,108	17,3	—	—	—	4,37	88,843	20,3
$(SO_4)_2K \cdot 12\, H_2O$ (kubisch)	1,757	474,512	270,1	1,895	517,312	273,0	1,8–1,83	503,252	275—279
$(SO_4)_2Rb \cdot 12\, H_2O$ (»)	1,890	520,862	275,6	1,962 ?	563,662	287,3	1,92–1,96	549,602	281—287
$(SO_4)_2Cs \cdot 12\, H_2O$ (»)	1,971	568,222	288,3	2,113	611,022	289,2	2,061	596,962	289,7
$(SO_4)_2Tl \cdot 12\, H_2O$ (»)	2,32–2,33	639,412	274,5–276	2,477	682,212	275,4	2,35–2,39	668,152	280–284
$(SeO_4)_2K \cdot 12\, H_2O$ (»)	2,0	568,792	284,4	—	—	—	—	—	—
$(SeO_4)_2Rb \cdot 12\, H_2O$ (kubisch)	2,134	615,142	288,2	—	—	—	—	—	—
$(SeO_4)_2Tl \cdot 12\, H_2O$ (»)	2,503	733,692	293,1	—	—	—	—	—	—
R_2MgO_4 (kubisch) (doppelt)	3,55	142,52	40,2	—	—	—	—	—	—
R_2ZnO_4 (») (doppelt)	4,58	183,57	40,1	—	—	—	5,33	241,05	45,2
R_2MnO_4 (») (doppelt)	4,12	173,13	42,0	—	—	—	—	—	—
$K_3Cl_6 \cdot 2\, H_2O$ (tetragonal)	—	—	—	—	—	—	—	—	—
$Rb_2Cl_5 \cdot H_2O$ (rhombisch)	—	—	—	—	—	—	—	—	—
$Cs_2Cl_5 \cdot H_2O$ (»)	—	—	—	—	—	—	—	—	—
$(NH_4)_2Cl_5 \cdot H_2O$ (rhombisch)	—	—	—	—	—	—	1,99	287,218	144,3

		spez. Gewicht	Äquiv.-Gewicht	Äquiv.-Vol.
Ti^{+++} 19	Ti_2O_3 (rhomboedrisch)	4,60	144,2	31,3
Sc^{+++} 18	Sc_2O_3 (»)	3,864	138,2	35,8

reiwertige Metalle).

Mn+++ 22			*Cr*+++ 21			*V*+++ 20			*Jn*+++ 46			*Tl*+++ 78		
pez. ew.	Äquiv.-Gewicht	Äquiv.-Vol.	spez. Gewicht	Äquiv.-Gewicht	Äquiv.-Vol.	spez. Gewicht	Äquiv.-Gewicht	Äquiv.-Vol.	spez. Gewicht	Äquiv.-Gewicht	Äquiv.-Vol	spez. Gew.	Äquiv.-Gewicht	Äquiv.-Vol.
—	—	—	5,04	152	30,1	—	—	—	—	—	—	—	—	—
,34	87,938	20,2	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	1,82-1,85	499,412	270—275	1,782	498,412	279,7	—	—	—	—	—	—
—	—	—	1,95-1,97	545,762	277—280	1,915	544,762	284,5	2,065	608,562	294,7	—	—	—
—	—	—	2,043	593,122	290,3	2,033	592,122	291,2	2,241	655,922	292,7	—	—	—
—	—	—	2,38-2,40	664,312	276—279	2,342	663,312	283,2	—	—	—	—	—	—
—	—	—	2,078	593,692	285,7	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	2,218	640,042	288,5	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	2,630 ?	758,592	288,8 ?	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	4,415	192,32	43,5	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	5,31	233,37	43,9	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	4,87	222,93	45,9	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—	2,483	480,892	193,7	2,859	570,092	199,4
—	—	—	—	—	—	—	—	—	3,087	481,016	155,8	3,513	570,216	162,3
—	—	—	—	—	—	—	—	—	3,350 ?	575,736	171,9 ?	3,879	664,936	171,4
—	—	—	—	—	—	—	—	—	2,281	346,2	151,842			

		spez. Gewicht	Äquiv.-Gewicht	Äquiv.-Vol.
Co+++ 24	$CoCl_3 \cdot 5\, NH_3$ (rhombisch)	1,836	250,52	136,4
Jr+++ 74	$JrCl_3 \cdot 5\, NH_3$ (»)	2,679	384,65	143,6
Co+++ 24	$Co(CN)_6K_3$ (monoklin) . .	1,913	322,33	ca. 17,4
Fe+++ 26	$Fe(CN)_6K_3$ (») . .	1,849–1,861	329,2	» 18

Tabelle

	Y^{+++} 36			Yb^{+++} 67			Er^{+++} 65		
	spez. Gewicht	Äquiv.-Gewicht	Äquiv.-Vol.	spez. Gewicht	Äquiv.-Gewicht	Äquiv.-Vol.	spez. Gewicht	Äquiv.-Gewicht	Äqu- Vol
R_2O_3 (? rhomboedrisch) (doppelt)	5,064	225,4	44,6	9,17	395,0	43,1	8,640	383,4	44,[illegible]
$\frac{(CN)_{12}Pt_3 \cdot 18\,H_2O}{2}$ (monoklin)	—	—	—	—	—	—	—	—	—
$\frac{(CN)_{12}Pt_3 \cdot 21\,H_2O}{2}$ (rhombisch)	2,376	726,718	306	—	—	—	2,620	805,728	307 [illegible]
3 (CN) [illegible] $\cdot 12\,H_2O \cdot (NCS)_3$ (rhombisch)	2,544	1236,962	486,2	—	—	—	2,740	1315,962	480,[illegible]
dito (monoklin)	—	—	—	—	—	—	—	—	—
$(NO_3)_5 \cdot (NH_4)_2 \cdot 4\,H_2O$ (monoklin)	—	—	—	—	—	—	—	—	—
$\frac{(CO_3)_2 \cdot 8\,H_2O}{2}$ (rhombisch)	—	—	—	—	—	—	—	—	—
$\frac{(SO_4)_3 \cdot 8\,H_2O}{2}$ (monoklin)	2,558	304,854	119,2	3,286	389,654	118,6	3,18	383,854	120,[illegible]
$\frac{(SeO_4)_3 \cdot 8\,H_2O}{2}$ (monoklin)	2,895	375,564	129,7	—	—	—	3,516	454,564	129,[illegible]
$\frac{(SO_4)_3 \cdot 9\,H_2O}{2}$ (hexagonal)	—	—	—	—	—	—	—	—	—
$\frac{(SeO_4)_3 \cdot 10\,H_2O}{2}$ (rhombisch)	2,78	483,66	174	—	—	—	3,171	562,66	177 [illegible]
$(SO_4)_2 \cdot NH_4 \cdot 4\,H_2O$ (monoklin)	—	—	—	—	—	—	—	—	—
$(CH_3COO)_3 \cdot 4\,H_2O$ (triklin)	1,696	338,836	199,2	—	—	—	2,114	417,836	197,[illegible]
$(SO_4C_2H_5)_3 \cdot 9\,H_2O$	1,764	626,144	354,9	2,019	—	351,38	1,948	—	36[illegible]
Cl_3	—	—	—	—	—	—	—	—	—

Tabell

Tabelle 9a und

	Si^{++++} 10			Mn^{++++} 21			Ti^{++++} 18		
	spez. Gewicht	Äquiv.-Gewicht	Äquiv.-Vol.	spez. Gewicht	Äquiv.-Gewicht	Äquiv.-Vol.	spez. Gewicht	Äquiv.-Gewicht	Äquiv.-Vol.
O_2 (tetragonal)	—	—	17,4	5,0–5,1	86,93	17,4	4,28	80,1	18,7[illegible]
	berechnet aus $\left(\frac{Zr}{2}, \frac{Si}{2}\right) O_2$								
$CuF_6 \cdot 4\,H_2O$ (monoklin)	2,569	277,934	108,2	—	—	—	2,544	297,734	117,[illegible]
$(NH_4)_2F_6$ (hexagonal)	2,152	178,384	ca. 83	—	—	—	—	—	—
$(NH_4)_2F_6$ (trigonal)	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	Ge^{++++} 28			Te^{++++} 48			Ce^{++++} 54		
O_2 (kubisch) (? isomorph)	—	—	—	? 5,66	159,5	28,2	7,4 ?	172,25	23,3[illegible]
O_2 (rhombisch (? isomorph)	4,708	104,5	22,2	5,89	159,5	27,1	—	—	—
$O_3Na_2 \cdot 7\,H_2O$ (wohl dimorph)	—	—	—	—	—	—	—	—	—

ltene Erden).

Gd+++ 61			*Sm*+++ 59			*Nd*+++ 57 (*Di*+++) *Pr*+++ 56			*Ce*+++ 55			*La*+++ 54		
ez. ew.	Äquiv.-Gewicht	Äquiv.-Vol.	spez. Gew.	Äquiv.-Gewicht	Äquiv.-Vol.	spez. Gewicht	Äquiv.-Gewicht	Äquiv.-Volumen	spez. Gew.	Äquiv.-Gewicht	Äquiv.-Vol.	spez. Gewicht	Äquiv.-Gewicht	Äquiv.-Vol.
107	362,6	48,9?	8,347	348,8	41,8?	7,0 (*Pr*)	329,8	47,1	6,74	328,5	48,7	6,41	326	50,8
—	—	—	—	—	—	2,679	ca. 753	ca. 281	2,657	751,254	ca. 283	2,626	750,004	ca. 285
563	795,328	310	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—	2,692	1288,512	478,6	2,691	1287,262	478,3
—	—	—	—	—	—	2,11	560,198	ca. 265	—	—	—	2,135	557,198	ca. 261
—	—	—	—	—	—	2,861	304,064	106,3	—	—	—	2,67	301,064	112,8
01	373.454	124,1	2,93	366,554	125,1	{*Pr* 2.819 {*Nd* 2,85	357,054 360,454	126,6} 126,5}	—	—	—	—	—	—
31	444,164	134,2	—	—	—	3,25	428,864	131,9	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—	2,825	364,162	128,8	2,835	365,412	128,8
05	552,26	181	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	3,080?	424,226	187,7?	2,523	422,476	167,4	2,516	421,226	167,4
—	—	—	—	—	—	1,892	392,136	207,3	—	—	—	—	—	—
919	—	362,03	1,904	—	361,26	{1.876 *Pr*} {1,883 *Nd*}	—	{361,43} {362,50}	1,930	—	351?	1,845	—	366,635
—	—	—	4,465	256,78	57,5	{4,017 *Pr*} {4,195 *Nd*}	247,28 250,68	61,6 59,8	—	—	—	3,947	245,38	62,2

ne Seite 43.

erwertige ...nente).

Sn++++ 46			*Ru*++++ 40			*Mo*++++ 38			*Zr*++++ 36			*Pb*++++ 78		
pez. ew.	Äquiv.-Gewicht	Äquiv.-Vol.	spez. Gew.	Äquiv.-Gewicht	Äquiv.-Vol.	spez. Gewicht	Äquiv.-Gewicht	Äquiv.-Volumen	spez. Gew.	Äquiv. Gewicht	Äquiv.-Vol.	spez. Gewicht	Äquiv.-Gewicht	Äquiv.-Vol.
-7,2	150,7	21–21,5	7,2	133,7	18,6	6,44	128	19,2	5,73	122,6	21,4	8,56–8,9	239,2	27–28
,00	367,084	122,3	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—	2,79	240,684	ca. 86	—	—	—
,887	268,784	ca. 93	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
U++++ 88			*Th*++++ 86			*C*++++ 2			*S*++++ 12					
0,95	264,15	24,1	9,876	270,2	27,3	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	-	-	--	—		1,51	232,112	153,7	1,561	252,172	161,6	—	-	—

Tabelle 4 (Zweiwertige Metalle).

	Ca^{++} 18			Sr^{++} 36			Ba^{++} 54			Pb^{++} 80			Differenzen		
	spez. Gew.	Äquival. Gew.	Äqu.-Vol.	spez. Gew.	Äquival. Gew.	Äqu.-Vol.	spez. Gew.	Äquival. Gew.	Äquiv.-Vol.	spez. Gew.	Äquiv. Gew.	Äqu.-Vol.	$Sr-Ca$	$Ba-Sr$	$Pb-Ba$
O (kubisch)	3,316	56,07	16,7	4,75	103,63	21,8	5,722	153,37	26,8	?9,375	223,20	23,8	+ 5,1	+ 5,0	— 3,0
$(OH)_2 \cdot 8\,H_2O$ (tetragonal und pseudotetragonal)	—	—	—	1,885	265,774	141,0	2,080	315,514	151,7	—	—	—	—	+ 10,7	—
S (kubisch)	2,8	72,13	25,7	3,72	119,69	32,2	4,3	169,43	39,9	7,57	239,26	31,6	+ 6,5	+ 7,7	— 8,3
Cl_2 (? kubisch)	2,216	110,99	50,4	3,035	158,55	52,2	3,844	208,29	54,2	—	—	—	+ 2,1	+ 2,0	— [1]
$(NCS)_7Cs_3Cu_2$ (tetragonal)	—	—	—	2,882	1019,69	353,8	2,92	1069,43	365,8	—	—	—	—	+ 12,0	—
$(NCS)_7Cs_3Ag_2$ (»)	—	—	—	2.969	1108,31	373,2	3,026	1158,05	383,4	—	—	—	—	+ 9,8	—
$(NO_3)_2$ (kubisch)	—	—	—	2,996	2 1,65	70,3	3,244	261,39	80,6	4,545	331,22	72,9	—	+ 10,3	— 7,7[2]
$(BrO_3)_2 \cdot H_2O$ (monoklin)	3,329	313,926	94..	3,773	361,486	95,8	?4,195	411,226	98,0	?4,950	481,056	97,1	—	—	— [3]
$(ClO_3)_2 \cdot H_2O$ (»)	—	—	—	—	—	—	?2,988	322, 06	ca. 108 ?	,989	392,136	98,3	—	—	— [3]
$[CO_3]$ (rhombisch)	2,94	100,07	34,0	3.7	147,63	39.9	4,3	19 ,37	45,8	6,6	267,2	40,5	+ 5,9	+ 5,9	— 5,3
$[SO_4]$ (»)	(2,96)	(136,13)	(4 ,0	3,999	183,69	45,9	4,499	233,43	51,9	6,393	303,26	47,4	—	+ 6,0	— 4,5
$[SeO_4]$ (»)	(2,93)	(183,27)	(62,5)	4,23	230,83	54,1	4,75	280,57	9,1	—	—	—	—	+ 5,0	—
$[CrO_4]$ (monoklin)	—	—	—	3,895	203,63	52,2	4,498	(253,37)	(56.3 rh.)	6,123	323,2	52,7	—	—	—
$[WO_4]$ (tetragonal)	6,06	288,07	47,5	6,184	335,63	54,3	6,35	385,37	60,9	8,30	455,52	54,8	+ 6,8	+ 6,6	— 5,6
$[MoO_4]$ (»)	4,25 ?	200,07	47,1	4,16 ?	247,63	60 ?	4,66?	297,37	64 ?	6,81?	367,20	54 ?	—	—	—
$[S_2O_6] \cdot 4\,H_2O$ (rhomboedr.)	2,183	272,254	124,7	2,348	319,814	136,2	—	—	—	3,199	439,384	137,3	11,5	—	—
$[AsO_4] \cdot H \cdot H_2O$ (rhombisch)	2,967	198,054	66,7	3,606?	245.614	68,1?	3,926	295,354	75,2	—	—	—	—	—	—
$[PO_4] \cdot H$ (triklin-rhombisch)	2,928	136,118	46,5	3,544	183,678	51.8	4,165	233,418	56,0	5,661	303,248	53,6	+ 5,3	+ 5,2	— 2,4
$[AsO_4] \cdot H$ (triklin)	—	—	—	4,035	227.598	56,4	—	—	—	6,076	347,168	57,1	—	—	—
$(HCOO)_2$ (rhombisch)	—	—	—	2,693	177,646	66,0	3,240	227,386	70,2	4,642	297,216	64,0	—	+ 4,2	— 6,2

1) Nur unvollkommen bekannt.

2) $Ba(JO_3)_2$, $Cu(JO_3)_2$ } ? gl. Struktur, geben die Werte 97,5 und 78,9.

3) Schlechte spezifische Gewichtsbestimmungen, mehrere stark wechselnde Werte.

Tabelle 8 (Sprödmetalle).

	As^{+++} 30			P^{+++} 12			Sb^{+++} 48			Bi^{+++} 80		
	spez. Gew.	Äquival. Gewicht	Äquiv.-Volumen	spez. Gewicht	Äquival. Gewicht	Äqu.-Vol.	spez. Gewicht	Äquival. Gewicht	Äquiv.-Vol.	spez. Gewicht	Äquival. Gewicht	Äquiv.-Vol.
R_2O_3 (monoklin oder rhombisch)	4,15	197,92	47,7	2,135	110,08	51,5	5,566	288,4	51,8	8,55 ?	464,0	54,3
R_2O_3 (kubisch oder pseudokubisch)	3,79	197,92	ca. 52	—	—	—	5,3	288,4	ca. 54	8,2 ?	464,0	ca. 57
R_2S_3 (rhombisch) (alle drei doppelt)	—	—	—	—	—	—	4,62	336,58	ca. 73	7,16 ?	512,18	ca. 72
Ag_3S_3 (rhomboedr.)	—	494,78	88,8	—	—	—	5,85	540,02	92,3	—	—	—
CuS_2 (rhombisch)	—	—	—	—	—	—	4,96	247,89	ca. 50	6,4	335,69	ca. 52
Ag_9S_6 (monoklin)	6,17	1248,24	ca. 202	—	—	—	6,15	1293,48	ca. 210	—	—	—

Tabelle 10 (Vierwertige Elemente).

	Si^{++++} 10			Ti^{++++} 18			Pt^{++++} 74			Pd^{++++} 42			Sn^{++++} 46		
	spezifisches Gewicht	Äquival. Gewicht	Äquiv.-Volumen	spez. Gew.	Äquiv. Gew.	Äqu.-Vol	spez. Gew.	Äquival. Gewicht	Äqu.-Vol.	spez Gew.	Äquival. Gewicht	Äqu.-Vol.	spez. Gew.	Äquival. Gewicht	Äqu.-Vol.
O_2 (tetragonal)	—	—	17,4	4,08	80,1	18,7	—	—	—	—	—	—	7–7,2	150,7	21–21,5
	ber.														
Cl_6K_2 (kubisch)	—	—	—	—	—	—	3,586 3,694	486,16	131–135	2,738	397,66	145	2,687 2,700	409,66	ca. 152
$Cl_6(NH_4)_2$ (kubisch)	—	—	—	—	—	—	3,009 3,065	426,002	ca. 140	2,418	337,502	ca. 139	—	—	—
$F_6Co \cdot 6\,H_2O$ (trigonal)	2,087–2,067	309,366	ca. 149,[illegible]	2,059	329,17	159,8	—	—	—	—	—	—	2,394	399,766	167,0
$F_6Zn \cdot 6\,H_2O$ (»)	2,139–2,104	315,766	ca. 150,8	2,106	335,57	159,3	—	—	—	—	—	—	2,445	406,166	166,1
$Cl_6Mg \cdot 6\,H_2O$ (»)	—	—	—	—	—	—	2,437	540,376	221,7 !	2,124	451,876	212,7	2,080	463,876	223,3
$Cl_6Ni \cdot 6\,H_2O$ (»)	—	—	—	—	—	—	2,798	574,736	205,4	2,353	486,236	206,7	2,298	498,236	216,8
$Cl_6Zn \cdot 6\,H_2O$ (»)	—	—	—	—	—	—	2,717	581,426	214,0	2,359	492,926	208,9	—	—	—
$Cl_6Mn \cdot 6\,H_2O$ (»)	—	—	—	—	—	—	2,692	570,986	212,1	—	—	—	2,215	494,486	223,3
$[SiO_5]Ca$ (monoklin)	—	—	—	3,45	196,37	56,9	—	—	—	—	—	—	4,34	267,07	61,5

Tabelle 11 (Fünfwertige Elemente).

	$P^{+++++}O_4$ (10)			$As^{+++++}O_4$ (28)			$V^{+++++}O_4$ (18)			Bemerkungen
	spez. Gew.	Äquival. Gewicht	Äqu.-Vol	spez. Gew.	Äquival. Gewicht	Äqu.-Vol.	spez. Gew.	Äquiv. Gew.	Äqu.-Vol	
KH_2 (tetragonal) . . .	2,340	136,156	58,2	2,879	180,076	62,5	—	—	—	
$(NH_4)H_2$ (tetragonal) .	1,803	115,098	64,4	2,317	159,018	68,6	—	—	—	
$NaH_2 \cdot 2\ H_2O$ (rhomb.)	1,915	156,088	81,5	2,309	200,008	86,6	—	—	—	
$Na_2H \cdot 7\ H_2O$ (monokl.)	1,679	268,16	159,8	1,883	312,08	165,7	—	—	—	
$Na_2H \cdot 12\ H_2O$ (mkl.) .	1,531	358,24	234,0	1,668	402,16	241,1	—	—	—	
PbH (monoklin) . . .	5,661	303,248	53,6	6,076	347,168	57,1	—	—	—	
$Cu.Cu(OH)$ (rhombisch)	3,7 ?	239,188	64,6?	4,38?	283,108	64,6?	—	—	—	1)
$\frac{Pb_5Cl}{3}$ (hexagonal) . .	7,01?	452,19	64,5?	7,25	496,11	68,4	6,88	472,15	68,7	1)
Ag_3 (kubisch)	6,370	418,68	65,7	6,657	462,60	69,5	—	—	—	
$\frac{Mg_3 \cdot 8\ H_2O}{2}$ (monoklin)	2,195	203,584	92,8	2,609	247,504	94,8	—	—	—	
$\frac{Fe_3 \cdot 8\ H_2O}{2}$ (»)	2,68	250,864	97,2	2,96	294,784	99,6	—	—	—	

1) Spezifisches Gewicht an natürlichen, fraglich reinen Kristallen bestimmt.

Tabelle 12 (Fünfwertige Elemente).

	$N^{+++++}O_3$ (2)			$Cl^{+++++}O_3$ (12)			$Br^{+++++}O_3$ (30)			Bemerkungen
	spez. Gew.	Äquival. Gewicht	Äqu.-Vol.	spez. Gew	Äquiv. Gew.	Äquiv.-Volum.	spez. Gew.	Äquival. Gewicht	Äqu.-Vol	
Na (kubisch)	—	—	—	2,496	106,46	42,7	3,339	150,92	45,2	
Ag (tetragonal)	—	—	—	4,40	191,34	43,5	5,2	235,80	45,3	
$\frac{Ba \cdot H_2O}{2}$ (monoklin) . .	—	—	—	3,2	161,103	50,3–52,2	3,82	205,613	53,8	
$Hg(OH)$ (rhombisch) .	—	—	—	5,151	301,068	58,4	5,845	345,528	59,4	
$Cu(OH).Cu(OH)_2$ (mkl.)	3,378	240,174	71,4	3,55	261,162	73,8	—	—	—	

Tabelle 13 (Sechswertige Elemente).

	$S^{++++++}O_4$ (10)			$Cr^{++++++}O_4$ (18)			$Se^{++++++}O_4$ (28)			Bemerkungen
	spez. Gewicht	Äquival. Gewicht	Äqu.-Vol.	spez. Gewicht	Äquiv. Gew.	Äquival.-Volumen	spez. Gew.	Äquival Gew.	Äqu.-Vol.	
(rhombisch) . . .	2,657	174,26	65,6	2,741	194,20	67,2	3,067	221,4	72,2	[1]
(») . . .	3,615	266,96	73,9	—	—	—	3,902	314,1	80,5	
») . . .	4,246	360,68	85,1	—	—	—	4,456	408,82	91,8	
(») . . .	6,765	504,06	74,5	—	—	—	6,875	551,2	80,2	
(») . . .	2,69	142,06	52,8	2,73	162	um 59,3	3,2	188,2	59,2	
(») . . .	5,42	311,82	57,6	? 5,625	331,76	um 58	5,92	358,96	60,6	
$\frac{K_2 \cdot 6 H_2O}{2}$ (mkl.) .	2,034	201,368	99,0	—	—	—	2,365	248,508	105,1	
$\frac{Rb_2 \cdot 6 H_2O}{2}$ (») .	2,386	247,718	103,8	2,466	267,658	108,5	2,684	294,858	109,9	
$\frac{Cs_2 \cdot 6 H_2O}{2}$ (») .	2,676	295,078	110,3	2,747	315,018	114,6	2,939	342,218	116,4	
$\frac{K_2 \cdot 6 H_2O}{2}$ (») .	2,246	221,893	98,8	—	—	—	2,558	269,033	105,2	
$\frac{Rb_2 \cdot 6 H_2O}{2}$ (») .	2,591	268,243	103,5	—	—	—	2,868	315,383	109,9	
$\frac{Cs_2 \cdot 6 H_2O}{2}$ (») .	2,875	315,605	109,8	—	—	—	3,121	362,743	116,2	
$\frac{(NH_4)_2 \cdot 6 H_2O}{2}$ (mkl.)	1,723	180,31	104,7	1,83–1,86	200,25	109,4–107,6	2,058	227,45	110,5	
$\frac{Na}{2}$ (trigonal) . . .	2,697	166,21	61,6	2,768	186,15	67,25	—	—	—	
$_2 \cdot 10 H_2O$ (mkl.) . .	1,48–1,49	322,22	ca. 217	1,483	342,16	230,7	1,584	369,36	233,2	
(rhombisch) . . .	4,499	233,43	51,9	4,498	253,37	56,3	4,75	280,57	59,1	
$\cdot 5 H_2O$ (triklin) . .	(1,718?)	muß um 110 sein		1,954	230,4	117,4	—	—	—	[2]
$\cdot 7 H_2O$ (monoklin) .	1,96	281,142	143,4	—	—	—	2,135	328,282	ca. 154	

[1] K_2MnO_4, spezifisches Gewicht 2,778; äquivalentes Gewicht 197,13; Äquivalentvolumen 70,9.

[2] $MgMoO_4 \cdot 5 H_2O$, spezifisches Gewicht 2,208; äquivalentes Gewicht 274,4; Äquivalentvolumen 124,3.

Tabelle 14 (Siebenwertige Elemente).

	$Cl^{+++++++}O_4$			$Mn^{+++++++}O_4$			$J^{+++++++}O_4$			Bemerkungen
	spez. Gewicht	Äquival Gewicht	Äqu.-Vol.	spez. Gewicht	Äquiv. Gew.	Äquival.-Volumen	spez. Gew.	Äquival. Gew.	Äqu.-Vol.	
(rhombisch) . . .	2,525	138,56	54,9	2,7032	158,03	58,5	—	—	—	
(») . . .	3,014	184,91	61,3	3,235	204,38	63,2	—	—	—	
(») . . .	3,327	232,27	69,8	3,597	251,74	70,0	—	—	—	
(tetragonal). . . .	—	—	—	—	—	—	3,618	230,02	63,6	
(»). . . .	—	—	—	—	—	—	3,918	276,37	70,5	

III. Zur Kristallographie einiger Derivate des Benzophenons.

Von

F. M. Jaeger in Groningen (Holland).

Im folgenden sind die Messungen an einer Reihe von Derivaten des Benzophenons zusammengestellt worden.

Es wird in diesem Aufsatz über die folgenden Substanzen berichtet werden: Benzophenon; 2-Nitro-Benzophenon; 2-Chlor-Benzophenon; 2-Brom-Benzophenon; 2-Jod-Benzophenon; 2-4'-Dichlor-Benzophenon; 2-4-Dibrom-Benzophenon; 2-4'-Dibrom-Benzophenon; 2-4-6-Trichlor-Benzophenon; 2-4-6-Tribrom-Benzophenon; 2-Chlor-4'-Nitro-Benzophenon; 2-Chlor-4'-Amino-Benzophenon; 4-Chlor-3-Nitro-Benzophenon; 4-Chlor-4'-Nitro-Benzophenon; 4-Brom-3-Nitro-Benzophenon; 4-Brom-3-Amino-Benzophenon; 4-4'-Dibrom-3-Nitro-Benzophenon; 3-4'-Dinitro-4-Brom-Benzophenon; 4-Metyl-Benzophenon; 3-4'-Dimethyl-Benzophenon; 2-5-Dimethyl-Benzophenon; 2-4-6-Trimethyl-Benzophenon und 2-Brom-4'-Äthoxylbenzophenon.

Einige dieser Verbindungen sind schon früher beschrieben worden, im Recueil des Trav. d. Chimistes des Pays-Bas, namentlich in den Abhandlungen des Herrn Dr. P. J. Montagne über die intramolekularen Umsetzungen bei Benzophenon-Derivaten. Die meisten dieser Substanzen sind auch vom genannten Autor hergestellt und in bezug auf ihre Konstitution studiert worden.

§ 1. Benzophenon.

$C_6H_5.CO.C_6H_5$; Schmelzpunkt: 36° und 48,5° C. Die Kristallformen des Benzophenons sind mehrmals studiert worden[1]). Rhombisch bipyra-

1) Handel, Ann. der Chem. **133**, 1; E. Wickel, Diss. Göttingen, Zeitschr. f. Krist. **11**, 80, Ref. (1886); R. Prendel, Journ. d. russ. phys. chem. Ges. (1892), 622; Ref. d. Zeitschr. **24**, 516.

midal; $a:b:c = 0{,}8511:1:0{,}6644$. Formen: {110}, {001}, {111}, {101}, {011}, {021}. Vollkommen spaltbar nach {001}. Die optische Achsenebene ist (010), mit der c-Achse als 1., negative Bisektrix.

§ 2. 2-Nitro-Benzophenon.

Formel: $C_6H_4(NO_2)$—CO—C_6H_5 Schmelzpunkt: 105° C.

Aus Eisessig wurde die Substanz in großen, fast farblosen Kristallen erhalten, welche etwas gelblich sind, und konstante Winkelwerte aufweisen.

Monoklin prismatisch.

$$a:b:c = 0{,}8961:1:0{,}4706.$$
$$\beta = 87^\circ 42\tfrac{1}{2}'.$$

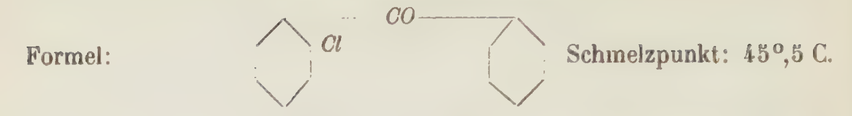
Beobachtete Formen: m {110} und q {011} vorherrschend; b {010} sehr viel kleiner; o {211} weniger stark hervortretend, aber gut reflektierend. Der Habitus ist verlängert nach der a-Achse.

Winkelwerte:		Gemessen:	Berechnet:
$m:b$	$= (110):(010) =$	*48° 9½′	—
$q:b$	$= (011):(010) =$	*64 49	—
$m:q$	$= (110):(011) =$	*71 53½	—
$m:m$	$= (110):(1\bar{1}0) =$	83 40½	83° 40½′
$q:q$	$= (011):(0\bar{1}1) =$	50 22	50 22
$m:q$	$= (\bar{1}\bar{1}0):(0\bar{1}1) =$	74 59	75 6¾
$m:o$	$= (110):(211) =$	43 56½	43 53
$o:q$	$= (211):(0\bar{1}1) =$	61 3½	61 0½
$o:o$	$= (211):(2\bar{1}1) =$	35 18	35 17
$b:o$	$= (010):(211) =$	72 21	72 21½
$c:m$	$= (001):(110) =$	—	88 17½

Eine undeutliche Spaltbarkeit wurde gefunden nach dem Prisma. Der Auslöschungswinkel auf (110) betrug etwa 15° gegen die Richtung der Vertikal-Achse.

Die Substanz ist früher schon von Schall (Zeitschr. f. Krist. **13**. 34.) gemessen worden; bei ihm und mir sind bloß die a- und c-Achsen vertauscht worden, und die c-Achse ist bei ihm durch die Wahl der Formen-Indizes halbiert. Er beschreibt die Substanz wie folgt: Monoklin prismatisch; $a:b:c = 0{,}4578:1:0{,}4480$; $\beta = 86^\circ 44'$. Formen: {110}, {$\bar{1}$11}, {111}, {011}, {021}, {010}. Spaltbar nach {011}. Offenbar handelt es sich tatsächlich um dieselbe Verbindung.

§ 3. 2-Chlor-Benzophenon.

Formel:  Schmelzpunkt: 45°,5 C.

Die Verbindung kristallisiert aus Ligroïn in langen, durchsichtigen, farblosen Nadeln; sie besitzen hohen Glanz und erscheinen auch wohl als nach {100} abgeplattete Prismen.

Monoklin prismatisch.

$$a:b:c = 0,4985:1:0,4706.$$
$$\beta = 83°8'.$$

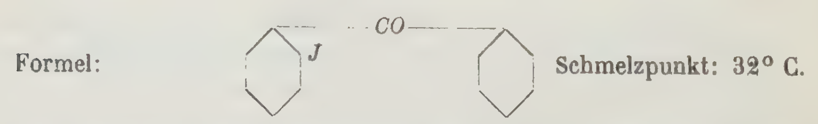
Beobachtete Formen: $m\{110\}$ vorherrschend und stark glänzend; $q\{011\}$ und $\omega\{\bar{1}11\}$ ungefähr gleich groß; die letztere Form fehlt öfters. Weiter: $a\{100\}$ wenig deutlich, bisweilen aber gerade sehr breit entwickelt; $b\{010\}$ sehr schmal; $s\{021\}$ klein und oft fehlend. Der Habitus ist nach der c-Achse verlängert.

Winkelwerte:	Gemessen:	Berechnet:
$m:m = (110):(1\bar{1}0)$ =	*52°40'	—
$q:q = (011):(0\bar{1}1)$ =	*50 5	—
$m:q = (\bar{1}10):(011)$ =	*84 48	—
$m:a = (110):(100)$ =	26 20	26°20'
$m:b = (110):(010)$ =	63 40	63 40
$b:s = (010):(021)$ =	46 59½	46 56½
$s:q = (021):(011)$ =	17 55	18 1
$\omega:\omega = (\bar{1}11):(\bar{1}\bar{1}1)$ =	39 46	39 48½
$\omega:q = (\bar{1}11):(011)$ =	43 10	43 8
$m:\omega = (\bar{1}10):(\bar{1}11)$ =	46 30	46 25½

Es wurde keine deutliche Spaltbarkeit gefunden.

Die Auslöschungsschiefe auf (110) ist etwa 23½° gegen die Richtung der Vertikal-Achse.

§ 4. 2-Jod-Benzophenon.

Formel:  Schmelzpunkt: 32° C.

Aus absolutem Alkohol kristallisiert die Verbindung in schönen, farblosen, sehr durchsichtigen und glänzenden Kristallen, welche mit der analogen Chlor- und Brom-Verbindung nicht isomorph sind.

Triklin pinakoïdal.

$$a:b:c = 1,0966:1:1,4193.$$

$A = 98°57'$	$\alpha = 99°24'$
$B = 83\ \ 22\frac{1}{2}$	$\beta = 82\ \ 48$
$C = 93\ \ \ 9$	$\gamma = 94\ \ 16$

Beobachtete Formen: $a\{100\}$ groß und glänzend; $b\{010\}$ etwas schmaler als m, aber ebenfalls sehr glänzend; $c\{001\}$ klein, aber scharf spiegelnd; $r\{101\}$ groß und glänzend; $m\{1\bar{1}0\}$ und $q\{011\}$ breit und gut reflektierend; $p\{110\}$ und $n\{\bar{1}01\}$ schmaler, aber gut meßbar; $s\{01\bar{1}\}$ gut entwickelt, wie q. Obgleich jeder Kristall gut gebaut ist, differieren viele analoge Winkelwerte an den verschiedenen Individuen um 30′ bis 40′.

Winkelwerte:	Gemessen:	Berechnet:
$a:c = (100):(001) =$	*96° 37½′	—
$a:b = (100):(010) =$	*86 51	—
$c:b = (001):(010) =$	*81 3	—
$a:r = (100):(101) =$	*40 27	—
$c:q = (001):(011) =$	*48 50	—
$q:b = (011):(010) =$	32 13	32° 13′
$r:c = (101):(001) =$	56 10½	56 10½
$b:m = (010):(\bar{1}10) =$	43 49	43 47½
$a:m = (100):(1\bar{1}0) =$	49 19	49 21½
$r:s' = (101):(0\bar{1}1) =$	77 54	77 30½
$m:r = (1\bar{1}0):(101) =$	65 36	65 28
$m:q = (\bar{1}10):(011) =$	48 57	49 3
$b:s' = (0\bar{1}0):(0\bar{1}1) =$	38 6	38 1
$q':c = (0\bar{1}1):(001) =$	60 44	60 56
$a:s = (100):(01\bar{1}) =$	83 32	83 44
$b:p = (010):(110) =$	40 40	40 56
$a:p = (100):(110) =$	46 11	45 55
$c:n = (001):(\bar{1}01) =$	47 59	48 12
$n:a = (\bar{1}01):(\bar{1}00) =$	35 9½	35 10½

Eine deutliche Spaltbarkeit wurde nicht gefunden.

Auf (100) ist der Auslöschungswinkel 34°, auf (010) 48° gegen die Richtung der Vertikal-Achse.

§ 5. 2-4-Dibrom-Benzophenon.

Formel: (CO, Br, Br) Schmelzpunkt: 55° C.

Die Substanz wurde aus absolutem Alkohol erhalten in der Form von nach der a-Achse verlängerten, farblosen Platten, mit $\{010\}$ als vorherr-

schende Begrenzungsform, oder auch als dick prismatische Gebilde, mit {100}, {010} und {011} ungefähr gleich stark entwickelt.

Rhombisch bipyramidal.

$$a : b : c = 0{,}7168 : 1 : 0{,}2945.$$

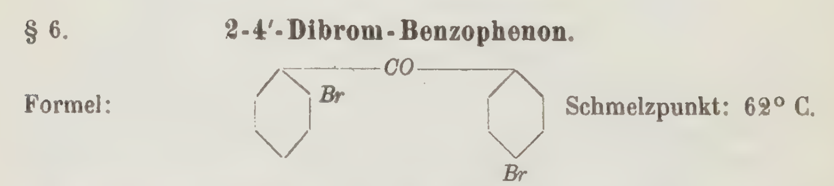
Beobachtete Formen: b {010} gut entwickelt, und bisweilen vorherrschend; m {110} viel schmaler aber, wie auch q {011}, stark glänzend. Meistens ist q schmaler als m, bisweilen aber auch viel breiter; a {100} meistens abwesend, wenn vorhanden, jedoch sehr groß und matt.

Winkelwerte:	Gemessen:	Berechnet:
$b : m = (010) : (110) =$	*54° 22′	—
$q : q = (011) : (0\bar{1}1) =$	*32 49½	—
$m : m = (110) : (1\bar{1}0) =$	71 16	71° 16′
$b : q = (010) : (011) =$	73 35	73 35½

Keine deutliche Spaltbarkeit wurde gefunden.

Die optischen Eigenschaften der Kristalle sind sehr eigentümlich, und zur schnellen Identifikation der Verbindung ziemlich geeignet. Die optische Achsenebene ist (001). Für alle Farben scheint die zweite Mittellinie senkrecht zu {010} zu sein, mit Ausnahme der violetten Strahlen, für welche die b-Achse erste Mittellinie zu sein scheint. Man sieht im Konoskop nur den inneren Teil eines Systemes von Lemniskaten, welche rosa, orange und grün gefärbt erscheinen. Für das Violett aber sieht man die zwei Äste einer intensiv violettfarbigen Hyperbel, welche schon bei sehr geringer Bewegung des Tisches sich schnell öffnen. In der Diagonalstellung sind die letzteren nicht mehr sichtbar; das Zentrum des Interferenzbildes ist dannn in hell leuchtendem Rosa und Grün gefärbt. Die Dispersion ist enorm groß, mit $\varrho > \nu$ um die b-Achse.

§ 6. 2-4′-Dibrom-Benzophenon.



Aus Ligroïn kristallisiert die Verbindung in großen, durchsichtigen, farblosen und stark glänzenden Kristallen. Meistens sind dieselben verlängerte prismatische Formen, oder auch dicke Tafeln, welche nach zwei parallelen Flächen von {110} abgeplattet erscheinen.

Monoklin prismatisch.

$$a : b : c = 1{,}0962 : 1 : 0{,}5951.$$

$$\beta = 68° 25\tfrac{1}{2}'.$$

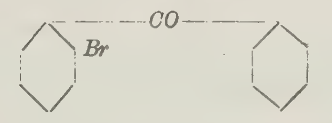
Beobachtete Formen: $a\{100\}$ breit und, wie auch $m\{110\}$, scharfe Reflexe liefernd; $c\{001\}$ gut entwickelt und stark glänzend; $q\{011\}$ kleiner als c, wie auch $r\{\bar{1}01\}$, aber beide gut meßbar; $b\{010\}$, $p\{120\}$ und $o\{\bar{1}11\}$ schmal, aber gute Spiegelbilder liefernd. Die an den verschiedenen Individuen gemessenen Winkel sind ziemlich konstant, mit Ausnahme derjenigen von $\{011\}$.

Winkelwerte:	Gemessen:	Berechnet:
$a:m = (100):(110)$	$=$ *45° 33′	—
$a:c = (100):(001)$	$=$ *68 $25\frac{1}{2}$	—
$c:r' = (001):(\bar{1}01)$	$=$ *32 $14\frac{1}{2}$	—
$m:p = (110):(120)$	$=$ 18 16	18° $19\frac{1}{3}$′
$p:b = (120):(010)$	$=$ 26 11	26 $7\frac{2}{3}$
$m:b = (110):(010)$	$=$ 44 27	44 27
$a:r = (100):(10\bar{1})$	$=$ 79 $19\frac{3}{4}$	79 20
$c:m = (001):(110)$	$=$ 75 1	75 $4\frac{2}{3}$
$c:o = (001):(\bar{1}11)$	$=$ 43 13	43 6
$o:m = (\bar{1}11):(\bar{1}10)$	$=$ 61 47	61 $49\frac{1}{3}$
$b:q = (010):(011)$	$=$ 60 38	61 $2\frac{1}{3}$
$q:r = (011):(\bar{1}01)$	$=$ 42 15	42 16

Vollkommen spaltbar nach $\{110\}$, gut spaltbar nach $\{001\}$.

Die Auslöschung auf (110) beträgt etwa 58° in bezug auf die Richtung der Vertikal-Achse.

§ 7. **2-Brom-Benzophenon:**

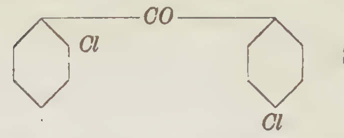


Schmelzpunkt 42° C,

wurde schon früher von mir gemessen, und die Daten in dieser Zeitschrift[1]) publiziert. Die Verbindung ist, aus Alkohol kristallisiert, gleichfalls monoklin prismatisch, mit $a:b:c = 0,5045:1:0,9322$ und $\beta = 83° 24\frac{1}{2}'$. Die beobachteten Formen sind: $\{110\}$, $\{010\}$, $\{011\}$, $\{012\}$, $\{\bar{1}12\}$, $\{102\}$ und $\{100\}$. Spaltbar nach $\{110\}$ und $\{001\}$. Die Substanz ist offenbar isomorph mit der entsprechenden Chlorverbindung.

1) F. M. Jaeger, Zeitschr. f. Krist. **44**, 51 (1907).

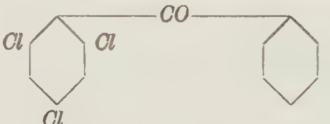
2-4'-Dichlorbenzophenon:



Schmelzpunkt: 66° C,

wurde früher schon gemessen[1]). Die Verbindung ist nicht nur ebenfalls monoklin prismatisch, sondern zeigt in auffallendem Grade isomorphotrope Beziehungen zur vorhergehenden Substanz. $a:b:c = 0{,}5139:1:0{,}4654$, mit $\beta = 81°21'$. Beobachtete Formen: {110}, {010}, {011}, {021}, {111}, {$\bar{1}$11} und {100}. Kristalle aus absolutem Alkohol.

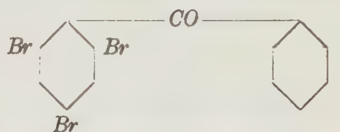
2-4-6-Trichlorbenzophenon:



Schmelzpunkt: 102° C,

ist ebenfalls schon früher von mir untersucht[2]). Aus Ligroïn werden Kristalle erhalten, die triklin pinakoïdal sind, mit $a:b:c = 1{,}3908:1:1{,}1537$, und $A = 120°41'$, $B = 110°27\frac{1}{2}'$, $C = 77°20'$. Die beobachteten Formen sind: {100}, {010}, {001}, {$\bar{1}\bar{1}$1} und {$\bar{1}$01}. Spaltbar nach {010} und nach {001}.

2-4-6-Tribrombenzophenon:

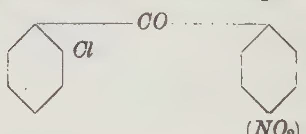


Schmelzpunkt: 147° C,

ist auch schon früher von mir bestimmt worden[3]). Aus Benzol und Ligroïn wurden große, farblose, sehr glänzende Kristalle erhalten, welche denjenigen des Chlor-Derivates ganz analog sind. Triklin pinakoïdal, mit $a:b:c = 1{,}3939:1:1{,}1065$ und $A = 120°59\frac{1}{2}'$, $B = 108°44'$, $C = 75°20'$. Beobachtete Formen: {100}, {010}, {001}, {$\bar{1}\bar{1}$1}, {$\bar{1}$01}, {$\bar{2}\bar{1}$2} und {210}.

§ 8. 2-Chlor-4'-Nitro-Benzophenon.

Formel:



Schmelzpunkt: 107°,5 C.

---

1) F. M. Jaeger, Zeitschr. f. Krist. **44**, 52 (1907).

2) ibid. S. 53.

3) id. diese Zeitschr. **46**, 267, (1908).

Aus Benzol kristallisiert die Substanz in großen, weingelben, prachtvoll ausgebildeten, und glasglänzenden Tafeln, welche sehr konstante Winkelwerte zeigen. Aus Äthylazetat kristallisiert sie in dicken Platten oder in prismatischen Formen, welche in der Zone der *b*-Achse oft oszillierende Winkel besitzen.

Rhombisch bipyramidal.

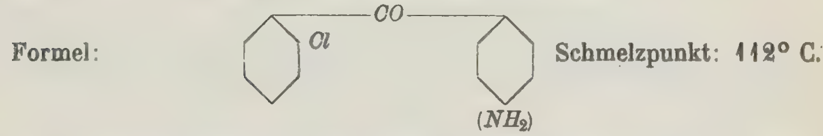
$$a : b : c = 2{,}6857 : 1 : 1{,}7153.$$

Beobachtete Formen: $a\{100\}$ vorherrschend; $c\{001\}$ groß und glänzend; $o\{111\}$, $m\{210\}$, beide gut ausgebildet und scharf reflektierend: $b\{010\}$ schmal, sowie auch $p\{410\}$, $r\{102\}$ und $s\{101\}$, jedoch gut entwickelt und scharfe Reflexe gebend.

Winkelwerte:	Gemessen:	Berechnet:
$a : o = (100) : (111) =$	$*72°10\frac{1}{2}'$	—
$c : o = (001) : (111) =$	$*61\ 21$	—
$o : o = (111) : (\bar{1}11) =$	35 49	35°49′
$o : o = (111) : (11\bar{1}) =$	57 18	57 18
$a : p = (100) : (410) =$	34 0	33 53
$p : m = (410) : (210) =$	19 29	$19\ 26\frac{1}{2}$
$m : b = (210) : (010) =$	36 33	$36\ 40\frac{1}{2}$
$a : m = (100) : (210) =$	53 29	$53\ 19\frac{1}{2}$
$o : m = (111) : (210) =$	32 28	32 31
$o : b = (111) : (010) =$	34 38	34 40
$o : o = (111) : (\bar{1}1\bar{1}) =$	69 16	69 21
$o : m = (\bar{1}1\bar{1}) : (210) =$	61 43	61 40
$o : p = (111) : (410) =$	44 24	44 32
$a : r = (100) : (102) =$	72 26	$72\ 36\frac{1}{2}$
$a : s = (100) : (101) =$	57 45	57 36
$s : r = (101) : (102) =$	14 35	$15\ 0\frac{1}{2}$
$r : c = (102) : (001) =$	17 20	$17\ 23\frac{1}{2}$

§ 9. 2-Chlor-4′-Amino-Benzophenon.

Formel:



Schmelzpunkt: 112° C.

Aus Äthylazetat wird die Verbindung erhalten in Form schöner, weingelber und dickprismatischer Kristalle. Dieselben zeigen ziemlich konstante Winkelwerte.

Monoklin prismatisch.

$$a : b : c = 0{,}5141 : 1 : 0{,}4824.$$
$$\beta = 81°5'.$$

Beobachtete Formen: $m\{110\}$, $q\{011\}$ und $b\{010\}$ stark entwickelt, und ausgezeichnete Reflexe gebend; $s\{021\}$ viel schmaler als q, aber sehr stark glänzend.

Winkelwerte:	Gemessen:	Berechnet:
$q:q = (011):(0\bar{1}1) =$	*50°57½′	—
$b:m = (010):(110) =$	*63 4½	—
$m:q = (110):(011) =$	*71 22	—
$m:m = (110):(1\bar{1}0) =$	53 51	53°51′
$b:s = (010):(021) =$	46 11	46 22½
$s:q = (021):(011) =$	18 30	18 9
$m:q = (110):(0\bar{1}1) =$	94 0	94 1
$m:s = (110):(0\bar{2}1) =$	102 15	102 17
$m:s = (110):(021) =$	65 25	65 38½

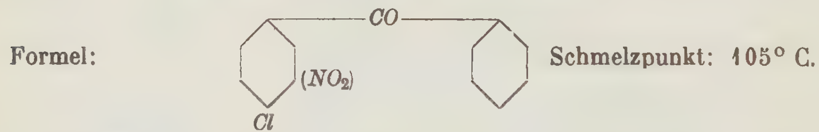
Vielleicht daß noch eine Fläche der Orthodiagonal-Zone vorhanden ist, doch ist sie sehr klein und nicht genau meßbar.

Sehr vollkommen spaltbar nach $\{010\}$.

Die optische Achsenebene ist senkrecht zu $\{010\}$; außerordentlich starke, gekreuzte Dispersion. Auf (010) bildet eine Hauptrichtung im scharfen Winkel β 20° mit der Richtung der Vertikal-Achse.

§ 10. 4-Chlor-3-Nitro-Benzophenon.

Formel:



Schmelzpunkt: 105° C.

Aus Äthylazetat wurde die Verbindung in kurzprismatischen, wasserhellen, hellgelben Kristallen gewonnen, welche oft nach $\{100\}$ abgeplattet erscheinen und eine geringe Streckung nach der c-Achse zeigen.

Rhombisch bipyramidal.

$$a:b:c = 0{,}9363:1:0{,}5740.$$

Beobachtete Formen: $a\{100\}$ vorherrschend; $m\{110\}$ breit und gute Reflexe gebend; $b\{010\}$ und $q\{021\}$ schmaler; $o\{122\}$ gut entwickelt und glänzend.

Winkelwerte:	Gemessen:	Berechnet:
$b:q = (010):(021) =$	*41° 3½′	—
$a:m = (100):(110) =$	*43 7	—
$q:q = (021):(0\bar{2}1) =$	97 53	97°53′
$o:a = (122):(100) =$	75 3	75 7
$o:b = (122):(010) =$	61 12½	61 14½
$o:c = (122):(001) =$	—	33 3

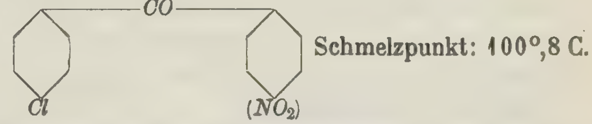
	Gemessen:	Berechnet:
$o:o = (122):(1\bar{2}2) =$	57°35′	57°31′
$m:b = (110):(010) =$	46 53	46 53
$o:o = (122):(\bar{1}22) =$	29 54	29 46½
$m:q = (110):(021) =$	59 4	58 59
$q:o = (021):(122) =$	24 4	24 3

Die Kristalle spalten nach {122} und nach {001}, aber stets mit unebener Spaltfläche.

Gerade Auslöschung. Die optische Achsenebene ist (010); wahrscheinlich ist die c-Achse erste Bisektrix. Die Kristalle sind dichroïtisch: für Schwingungen parallel der c-Achse auf {100} farblos, für solche senkrecht auf der c-Achse aber gelb.

§ 11. 4-Chlor-4′-Nitro-Benzophenon.

Formel:



Schmelzpunkt: 100°,8 C.

Aus Äthylazetat kristallisiert die Verbindung in hellgelben, platten Nadeln, welche sehr glänzende Flächen haben, aber ziemlich starke Schwankungen der Winkel zeigen.

Triklin pinakoïdal.

$$a:b:c = 1{,}166:1:0{,}995.$$

$A = 119°27'$	$\alpha = 125°58'$
$B = 122\ 36$	$\beta = 128\ 28$
$C = 89\ 40$	$\gamma = 68\ 22$

Beobachtete Formen: c {001} breit und glänzend; a {100} schmaler, aber ebenfalls gute Reflexe liefernd; r' {10$\bar{1}$} gut meßbar; s {101} sehr schmal und lichtschwach; o {11$\bar{1}$} und o' {1$\bar{1}\bar{1}$} gut ausgebildet und glänzend; ω {22$\bar{1}$} sehr schmal; b {010} klein, aber glänzend. Der Habitus ist nach {001} abgeplattet und nach der b-Achse verlängert.

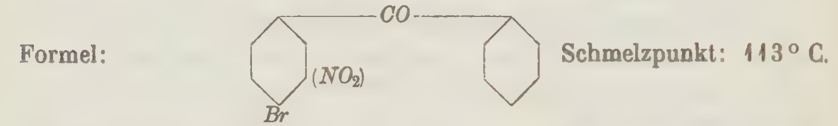
Winkelwerte:	Gemessen:	Berechnet:
$c:a = (001):(100) =$	57°24′	—
$a:r' = (100):(10\bar{1}) =$	76 23	—
$c:b = (001):(010) =$	60 33	—
$a:b = (100):(010) =$	90 20	—
$c:o = (001):(11\bar{1}) =$	103 45	—
$c:r' = (00\bar{1}):(10\bar{1}) =$	46 12	46°13′
$a:s = (100):(101) =$	33 17	33 19⅓
$s:c = (101):(001) =$	24 7	24 4⅔
$b:o = (010):(11\bar{1}) =$	63 56	64 14
$a:o = (100):(11\bar{1}) =$	75 10	75 21½

	Gemessen:	Berechnet:
$c:\omega = (001):(22\bar{1}) =$	67° 59′	67° 49½′
$o:\omega = (11\bar{1}):(22\bar{1}) =$	35 48	35 55½

Die Kristalle sind sehr vollkommen spaltbar nach {100}.

Auf (001) bildet die eine Auslöschungsrichtung einen Winkel von etwa 16° bis 26° mit der Richtung der b-Achse.

§ 12. 4-Brom-3-Nitro-Benzophenon.

Formel: 

Schmelzpunkt: 113° C.

Aus Äthylazetat kristallisiert die Verbindung in schönen, hellgelben, sehr durchsichtigen, platten Nadeln, oder in Prismen mit oft gekrümmten Endflächen. Es wurden aber auch Kristalle mit schön ausgebildeten Flächen gefunden. Alle anwesenden Flächen hatten starken Glanz und lieferten gute Reflexe; nur die Form q{035} war etwas matt.

Rhombisch bipyramidal.

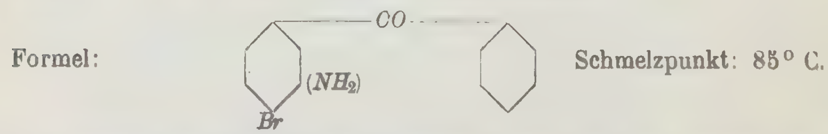
$$a:b:c = 1{,}5453 : 1 : 0{,}3847.$$

Beobachtete Formen: a{100} breit und vorherrschend; m{110} und r{101} stark ausgebildet; c{001} ebenfalls gut entwickelt; q{035} etwas kleiner und mattere Reflexe liefernd. Der Habitus ist dicktafelig nach {100}, mit geringer Streckung nach der c-Achse.

Winkelwerte:	Gemessen:	Berechnet:
$m:m = (110):(\bar{1}10) =$	*65° 49′	—
$m:r = (110):(101) =$	*82 27½	—
$a:m = (100):(110) =$	57 5	57° 5½′
$a:r = (100):(101) =$	76 0	76 1½
$r:c = (101):(001) =$	14 0	13 59
$q:r = (035):(101) =$	18 56	19 0

Eine deutliche Spaltbarkeit wurde nicht gefunden. Auf den Flächen von {100} und {110} waren natürliche Ätzfiguren vorhanden, welche in Einklang standen mit der erwähnten Symmetrie. Auf den Flächen von {100}, {001} und {110} war die Auslöschung überall normal orientiert.

§ 13. 4-Brom-3-Amino-Benzophenon.

Formel: 

Schmelzpunkt: 85° C.

Die Substanz wurde (aus Alkohol umkristallisiert) in Form kleiner, hellgelber, sehr glänzender und durchsichtiger Tafeln erhalten, mit sechseckiger

Umgrenzung. Die Kristalle sind geometrisch gut gebaut und ermöglichen eine genaue Messung.

Monoklin prismatisch.

$$a : b : c = 1{,}9883 : 1 : 1{,}1745.$$
$$\beta = 86^\circ 58'.$$

Beobachtete Formen: $c\{001\}$ groß und glänzend; $o\{111\}$ und $a\{100\}$ gut entwickelt und scharf reflektierend; $\omega\{211\}$ sehr schmal, aber gut meßbar.

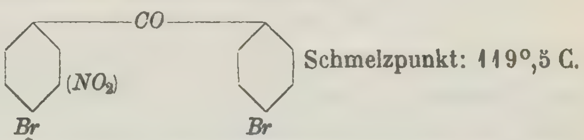
Winkelwerte:	Gemessen:	Berechnet:
$a : c = (100) : (001) =$	*86°58′	—
$c : o = (001) : (111) =$	*51 51	—
$a : o = (100) : (111) =$	*67 20	—
$o : o = (111) : (1\bar{1}1) =$	89 7½	89°16′
$o : \omega = (111) : (211) =$	15 56	16 2
$a : \omega = (100) : (211) =$	51 25	51 18

Vollkommen spaltbar nach {100}.

Die optische Achsenebene ist (010); sowohl auf {100} als auf {001} ist ein Ast der Hyperbel sichtbar.

§ 14. 4-4′-Dibrom-3-Nitro-Benzophenon.

Formel:



Schmelzpunkt: 119°,5 C.

Aus Äthylazetat kristallisiert die Substanz in schönen, weingelben, schief abgeschnittenen Nadeln.

Monoklin, — wahrscheinlich sphenoïdisch.

$$a : b : c = 2{,}6352 : 1 : 1{,}4498.$$
$$\beta = 89^\circ 10\tfrac{3}{4}'.$$

Beobachtete Formen: $c\{001\}$ stark vorherrschend, meist etwas gekrümmt, und mehrfache Reflexe gebend; $s\{101\}$ und $r\{10\bar{1}\}$ ungefähr gleich breit entwickelt, und beide sehr glänzend; $q\{0\bar{1}1\}$ gut ausgebildet und scharfe Reflexe gebend; $k\{011\}$ viel kleiner als q, jedoch gut meßbar, obgleich etwas matter; $o'\{\bar{2}1\bar{3}\}$ meistens nur mit einer einzigen, matt spiegelnden Fläche vorhanden. Der Habitus ist dicktafelig nach {001} und gestreckt nach der b-Achse.

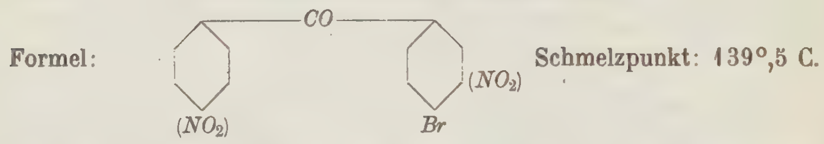
Winkelwerte:	Gemessen:	Berechnet:
$c : q = (001) : (0\bar{1}1) =$	*77°20′	—
$c : s = (001) : (101) =$	*58 49	—
$r : c' = (10\bar{1}) : (00\bar{1}) =$	*60 2	—

	Gemessen:	Berechnet:
$s:r = (101):(10\bar{1}) =$	61°10′	61° 9′
$q:q = (0\bar{1}1):(0\bar{1}\bar{1}) =$	25 20	25 20
$s:q = (0\bar{1}1):(101) =$	83 28	83 29
$s:k' = (101):(01\bar{1}) =$	96 32	96 31
$k':o' = (01\bar{1}):(\bar{2}1\bar{3}) =$	38 3	38 7
$o':s' = (\bar{2}1\bar{3}):(\bar{1}0\bar{1}) =$	45 25	45 21
$c:o = (001):(\bar{2}1\bar{3}) =$	61 28	61 23⅔

Eine deutliche Spaltbarkeit wurde nicht gefunden. In der Zone der Orthodiagonale ist die Auslöschung überall gerade, die optische Achsenebene ist (010), mit der ersten Bisektrix fast senkrecht zu {001}. Der scheinbare Achsenwinkel in Luft ist nur klein.

§ 15. 3-4′-Dinitro-4-Brom-Benzophenon.

Formel:



Schmelzpunkt: 139°,5 C.

Die Verbindung kristallisiert aus Benzol in sehr langen, glänzenden, hellgelben Nadeln, welche aber fast stets gerundete, und zur Messung untaugliche Endflächen zeigen.

Rhombisch bipyramidal.

$$a:b:c = 1,6350:1:1,288.$$

Beobachtete Formen: $a\{100\}$ und $m\{110\}$ schmal, aber sehr glänzend; $o\{111\}$ klein, aber, obgleich etwas matt, doch gut meßbar; weiter noch eine Reihe nicht bestimmbarer Formen. Der Habitus ist langgestreckt nach der c-Achse.

Winkelwerte:	Gemessen:	Berechnet:
$a:m = (100):(110) =$	*58°33′	—
$a:o = (100):(111) =$	*64 13	—
$m:m = (110):(\bar{1}10) =$	62 54	62°54′
$m:o = (110):(111) =$	ungefähr 34	33 22

Die optische Achsenebene ist (010), mit der a-Achse als erster Bisektrix. Die Dispersion ist abnorm stark, wahrscheinlich mit einer gekreuzten Lage der Achsenebenen für die verschiedenen Farben.

§ 16. **4-Methyl-Benzophenon**[1]. Monoklin prismatisch; $a:b:c = 1,0117:1:0,4118$; $\beta = 84°46'$. Spaltbar nach {100}; Zwillinge, mit (100) als Zwillings-Ebene. Die Achsenebenen für die roten und grünen Strahlen sind gekreuzt. Eine zweite Form ist rhomboedrisch und hemimorph, mit $a:c = 1:1,2254$.

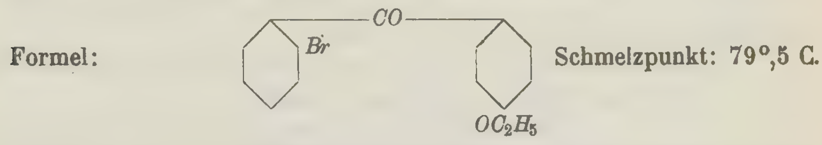
1) C. Bodewig, Pogg. Ann. **158**, 237, (1876); Meigen, Zeitschr. f. Krist. **31**, 220.

3-4′-Dimethyl-Benzophenon[1]; Schmelzpunkt: 82° C. Monoklin prismatisch; $a:b:c = 1{,}0409:1:0{,}4154$; $\beta = 88°15'$. Formen: {110}, {210}, {011}, {010}. Die Kristalle zeigen bisweilen noch sehr schmales {100}; sie sind sehr spröde. Der Habitus ist verlängert nach der c-Achse.

2-5-Dimethyl-Benzophenon[2]; Schmelzpunkt: 36° C. Rhombisch bipyramidal; $a:b:c = 0{,}8371:1:0{,}4048$. Formen: {100}, {010}, {110}, {120}, {101}.

2-4-6-Trimethyl-Benzophenon[3]; Schmelzpunkt: 35° C. Rhombisch bisphenoïdisch; $a:b:c = 0{,}7682:1:0{,}2243$. Formen: {110} und {111}. Die optische Achsenebene liegt parallel (001).

§ 17. 2-Brom-4′-Äthoxy-Benzophenon.



Aus Äthylazetat kristallisiert diese Substanz in prismatischen ziemlich großen und gut glänzenden Kristallen. Die an verschiedenen Individuen gemessenen Winkelwerte sind trotzdem nicht konstant, besonders die vertikale Prismenzone ist variabel.

Rhombisch bipyramidal.

$$a:b:c = 0{,}6907:1:0{,}6915.$$

Beobachtete Formen: c{001} sehr glänzend; b{010} ebenfalls sehr gut reflektierend, zwei bis dreimal so groß wie a{100}, das immerhin noch gute Reflexe gibt. m{110} ist breit, gut reflektierend, aber in den Winkelwerten häufig anormal; q{011} ist ziemlich groß, gibt schwache Reflexe; r{101} ist kleiner als q und gibt ebenfalls schwache Reflexe.

Winkelwerte:		Gemessen:	Berechnet:
$c:r$	= (001):(101) =	*45° 2′	—
$a:m$	= (100):(110) =	*34 38	—
$c:q$	= (001):(011) =	34 56	34°40′
$a:r$	= (100):(101) =	44 58	44 58
$b:m$	= (010):(110) =	55 22	55 22
$b:q$	= (010):(011) =	55 4	55 20

Eine gute Spaltbarkeit konnte nicht gefunden werden.

Die optische Achsenebene liegt offenbar in (001).

Betrachtet man die b-Achse als Vertikale, so ist in den Winkelwerten eine Annäherung an das tetragonale System unverkennbar.

---

1) P. Schorigin, Bull. Acad. St. Pétersbourg (1909), p. 79.

2) W. Meigen, Zeitschr. f. Krist. **31**, 218.

3) idem, Zeitschr. f. Krist. **31**, 219.

§ 18. Es ist nicht leicht, einen allgemein gültigen morphotropischen Zusammenhang bei den Benzophenon-Derivaten festzustellen. Am besten zeigt sich eine Verwandtschaft dieser Körper, wenn man, — dem Vorkommen der Indizes 2 in den Flächensymbolen Rechnung tragend, — das gesamte Material wie folgt in drei Gruppen teilt:

I.

Benzophenon. Rhomb. bipyr.
$a:b:c = 0,8511:1:0,6644$; $\beta = 90^{\circ}$

2-Nitro-Benzophenon. Monokl. prism.
$a:b:c = 0,8961:1:0,4706$; $\beta = 87\ 42\frac{1}{3}'$

2-Chlor-Benzophenon. Monokl. prism.
$a:b:c = 0,9970:1:0,4706$; $\beta = 83\ \ 8$

2-Brom-Benzophenon. Monokl. prism.
$a:b:c = 1,0090:1:0,4661$; $\beta = 83\ 24\frac{1}{2}$

2-4′-Dichlor-Benzophenon. Monokl. prism.
$a:b:c = 1,0278:1:0,4654$; $\beta = 81\ 21$

2-Chlor-4′-Amino-Benzophenon. Monokl. prism.
$a:b:c = 1,0282:1:0,4824$; $\beta = 81\ \ 5$

4-Chlor-3-Nitro-Benzophenon. Rhomb. bipyr.
$a:b:c = 1,1480:1:0,4682$; $\beta = 90$

4-Methyl-Benzophenon. Monokl. prism.
$a:b:c = 1,0117:1:0,4118$; $\beta = 84\ 46$

3-4′-Dimethyl-Benzophenon. Monokl. prism.
$a:b:c = 1,0109:1:0,4154$; $\beta = 88\ 15$

2-5-Dimethyl-Benzophenon. Rhomb. bipyr.
$a:b:c = 0,8371:1:0,4048$; $\beta = 90$

2-4-6-Trimethyl-Benzophenon. Rhomb. bipyr.
$a:b:c = 0,7682:1:0,4486$; $\beta = 90$

2-Brom-4′-Äthoxy-Benzophenon. Rhomb. bipyr.
$a:b:c = 0,6907:1:0,6915$.

Eine gewisse Formähnlichkeit, oder mindestens eine morphologische Familienverwandtschaft, ist bei diesen Verbindungen unverkennbar.

Einen Übergangstypus bilden dann folgende Glieder:

II.

2-4′-Dibrom-Benzophenon. Monokl. prism.
$a:b:c = 1,0962:1:0,5951$; $\beta = 68^{\circ}25'$

4-Brom-3-Amino-Benzophenon. Monokl. prism.
$a:b:c = 1,1745:1:0,9942$; $\beta = 86\ 58$

4-Chlor-4′-Nitro-Benzophenon. Triklin pinakoid.
$a:b:c = 1,166\ :1:0,995$; $\beta = 128\ 58$ $\begin{cases}\alpha = 125^{\circ}58' \\ \gamma = \ \ 68\ 22\end{cases}$

2-Jod-Benzophenon. Triklin pinakoïd.

$a:b:c = 1{,}0966:1:0{,}7096; \quad \beta = 82\ 48 \quad \begin{cases} \alpha = 99^\circ 24' \\ \gamma = 94\ 16. \end{cases}$

Bei diesen Verbindungen ist wenigstens das Verhältnis $a:b$ noch vergleichbar mit jenem der vorigen Reihe.

Schließlich hat man:

III.

2-4-6-Trichlor-Benzophenon. Triklin pinakoïd.

$a:b:c = 1{,}1537:1:1{,}3908; \quad \beta = 123\ 22 \quad \begin{cases} \alpha = 129\ 57 \\ \gamma = 60\ 26 \end{cases}$

2-4-6-Tribrom-Benzophenon. Triklin pinakoïd.

$a:b:c = 1{,}1065:1:1{,}3939; \quad \beta = 122\ 59 \quad \begin{cases} \alpha = 130\ 36 \\ \gamma = 58\ 58 \end{cases}$

2-Chlor-4'-Nitro-Benzophenon. Rhomb. bipyr.

$a:b:c = 0{,}8576:1:1{,}3429; \quad \beta = 90$

4-4'-Dibrom-3-Nitro-Benzophenon. Monokl. prism.

$a:b:c = 1{,}4498:1:1{,}3176; \quad \beta = 89\ 11$

4-Brom-3-4'-Dinitro-Benzophenon. Rhomb. bipyr.

$a:b:c = 1{,}6350:1:1{,}288\ ; \quad \beta = 90$

4-Brom-3-Nitro-Benzophenon. Rhomb. bipyr.

$a:b:c = 1{,}5453:1:0{,}3847; \quad \beta = 90$

2-4-Dibrom-Benzophenon. Rhomb. bipyr.

$a:b:c = 1{,}4336:1:0{,}2945; \quad \beta = 90$

Hier ist bei den ersten Gliedern der Gruppe noch im Verhältnis $b:c$ eine gewisse Ähnlichkeit vorhanden, welche aber bei den letzten Gliedern fehlt.

Groningen (Holland), 27. Juni 1916.

Anorg. Chem. Laboratorium der Reichs-Universität.

IV. Über die rhombischen Schnitte triklin-prismatischer Kristalle[1].

Von

W. Eitel in Leipzig.

(Mit 13 Textfiguren.)

I.

In einer vor kurzem erschienenen Arbeit hat E. A. Wülfing im Verein mit E. Schmidt[2]) gezeigt, daß die chemische Zusammensetzung der triklinen Feldspäte mit den kristallographischen Achsenwinkeln innig zusammenhängt; es war bei ihren Untersuchungen von besonderem Vorteil gewesen, die Zwillingsverwachsungen nach dem Karlsbader Gesetz zur Bestimmung des Achsenwinkels β heranzuziehen und entsprechend das Periklingesetz bei der Ableitung des kristallographischen Achsenwinkels γ zu verwerten. Bei der letzteren Art der Verzwillingung ermöglicht die Messung des Winkels zwischen der Spur der als »rhombischer Schnitt« von G. vom Rath[3]) bezeichneten Verwachsungsebene auf 010 gegen die Spur der Basis 001, d. h. gegen die Richtung der a-Achse eine einfache Berechnung von γ, wenn man noch den Winkel zwischen den Flächen 010 und 001 ($\measuredangle MP$) gemessen hat. Es ist nämlich aus einem sphärischen Dreieck in der Darstellung auf der Kugelprojektion der Kristalle die Beziehung

$$\operatorname{ctg}\gamma = \pm \operatorname{tg}\sigma \cdot \cos(\measuredangle MP)$$

---

1) Anmerk. d. Herausgebers: Nach der Nomenklatur von Groth, der wir uns in dieser Zeitschrift anschließen wollen, ist der Name Prisma für Flächenformen der triklin-pinakoidalen Klasse zu vermeiden. Da aber für die Herleitung der rhombischen Schnitte die Kombination zweier Pinakoide, die zusammen eine prismatische Gestalt bedingen, Ausgangspunkt darstellt, wird die summarische Bezeichnung des Verfassers als zweckdienlich beibehalten.

2) Sitzgs.-Ber. d. Heidelb. Akad. d. Wissensch. Math. Naturw. Kl. Abt. A, **1915**, 13. Abhdlg.; Chemie der Erde **1**, 1919, 351.

3) Sitzgs.-Ber. d. Kgl. Preuß. Akad. d. Wissensch. Berlin, **1876**, 147.

zu ersehen, wenn mit σ der obengenannte leicht zu ermittelnde Orientierungswinkel des rhombischen Schnittes zum Ausdruck kommen soll. Der Winkel σ war auch schon von G. vom Rath und späteren Autoren in seiner Bedeutung für die Diagnose der triklinen Feldspäte erkannt worden; es ist dankenswert, daß in der oben erwähnten neueren Arbeit eine Neubestimmung der Werte von σ für eine ganze Anzahl von Mischkristallen aus dem binären System Anorthit-Albit gegeben worden ist. Die in der dortigen Untersuchung dargelegten Eigenschaften der Verwachsungsebenen der triklinen Kristalle nach dem Periklingesetz, in welchen bekanntlich die kristallographische b-Achse Zwillingsachse ist, sind kurz dahin zu kennzeichnen, daß die zweite Diagonale der entstandenen Schnittfigur senkrecht auf b steht, diese selbst also einen Rhombus darstellen muß. Der Winkel σ ist leicht als Drehungswinkel zu charakterisieren, um welchen die Basis um b als Scharnier aufgeklappt werden muß, damit das Lot auf b in der Ebene 001 durch die Schnittkante von 110 mit $1\bar{1}0$ gehen kann. Aus der stereographischen Projektion ist zu ersehen, daß die Richtung dieser Diagonalen senkrecht zu b dadurch gegeben ist, daß man die Schnittgerade derjenigen Ebene, zu welcher b die Normale ist, mit der zu 010 parallel durch den Mittelpunkt des Kristalls hindurch gelegten Ebene ermittelt. Es soll in der vorliegenden Mitteilung versucht werden, auf allgemeinem Wege die Eigenschaften der rhombischen Schnitte zu untersuchen und insbesondere die bestimmenden Elemente ihrer Lage im Raume zu formulieren.

§ 1. Analytische Ableitung der räumlichen Lage der rhombischen Achsenschnitte.

Triklin-prismatische Kristallgestalten sind bekanntlich dadurch gekennzeichnet, daß alle Geraden, welche durch deren Mittelpunkt (Schwerpunkt) hindurchgehen, in zwei gleichwertige, im Vorzeichen ihrer Raumkoordinaten jedoch entgegengesetzt zu bezeichnende Halbstrahlen zerlegt werden können. Im Sinne der analytischen Geometrie des Raumes legen wir unseren Betrachtungen drei Richtungen XX', YY', ZZ' zugrunde, welche durch den Ursprungspunkt O gehen und untereinander die Winkel $\alpha = (XY)$, $\beta = (YZ)$, $\gamma = (XZ)$ bilden (Fig. 1). Die genannten Richtungen stellen also schiefwinklige Koordi-

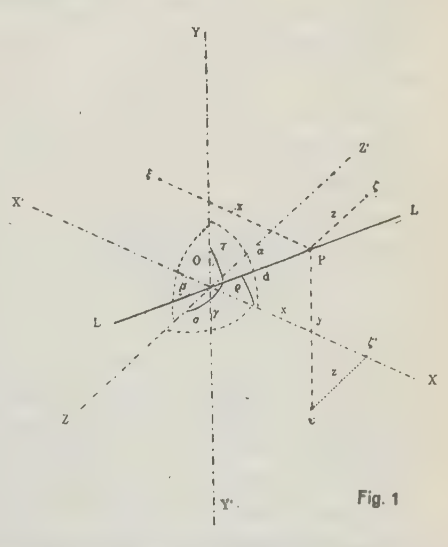


Fig. 1

natenachsen dar und stimmen mit den Kombinationskanten der Pinakoide (001), (010) und (100) überein, nämlich XX' mit der kristallographischen b-Achse (Kante 001 : 100), YY' mit der c-Achse (Kante 100 : 010) und ZZ' mit der a-Achse (Kante 001 : 010).

Fassen wir irgend eine Gerade LL' im Raume ins Auge, welche durch O gehen soll, so ist nach den Elementen der analytischen Raumgeometrie eine Strecke $OP = d$ auf ihr bestimmt, wenn wir die Raumkoordinaten x, y, z des Punktes P auf ihr kennen. Diese sind dadurch bestimmt, daß man Parallelen zu XX', YY', ZZ' durch P zieht, welche in den Punkten ξ, v, ζ die Achsenebenen (ZY), $XZ)$, (XY) durchstoßen. Ferner sollen die Winkel ϱ, τ, σ die Neigung der Geraden LL' gegen die Achsen XX', YY', ZZ' bestimmen. Ziehen wir alsdann durch den Fußpunkt v in der Ebene (XZ) die Parallele $v\zeta'$ zu $P\zeta$, so ist gleichzeitig $v\zeta' = z$ und $O\zeta' = x$. Projizieren wir endlich die Strecke OP auf die X-Achse orthogonal, desgleichen die gebrochene Linie $O\zeta' v P$ auf dieselbe, so ergibt sich eine einfache Beziehung:

$$d \cdot \cos\varrho = x + y \; \cos\alpha + z \cdot \cos\gamma .$$

Analog erhält man bei Projektion von OP oder $O\zeta' v P$ auf die Y- und die Z-Achse

$$d \cdot \cos\tau = x \cdot \cos\alpha + y + z \cdot \cos\beta ,$$

bzw.

$$d \cdot \cos\sigma = x \cdot \cos\gamma + y \cdot \cos\beta + z .$$

Aus den angeführten drei Gleichungen mit den Unbekannten x, y, z erhält man

$$x = \frac{1}{D} \cdot \begin{vmatrix} d\cdot\cos\varrho & \cos\alpha & \cos\gamma \\ d\cdot\cos\tau & 1 & \cos\beta \\ d\cdot\cos\sigma & \cos\beta & 1 \end{vmatrix} ; \quad y = \frac{1}{D} \cdot \begin{vmatrix} 1 & d\cdot\cos\varrho & \cos\gamma \\ \cos\alpha & d\cdot\cos\tau & \cos\beta \\ \cos\gamma & d\cdot\cos\sigma & 1 \end{vmatrix} ; \quad z = \frac{1}{D} \cdot \begin{vmatrix} 1 & \cos\alpha & d\cdot\cos\varrho \\ \cos\alpha & 1 & d\cdot\cos\tau \\ \cos\gamma & \cos\beta & d\cdot\cos\sigma \end{vmatrix} ,$$

worin

$$D = \begin{vmatrix} 1 & \cos\alpha & \cos\gamma \\ \cos\alpha & 1 & \cos\beta \\ \cos\gamma & \cos\beta & 1 \end{vmatrix} ;$$

also ist

$$x = \frac{\cos\varrho \cdot \sin^2\beta + \cos\sigma \cdot (\cos\alpha \cdot \cos\beta - \cos\gamma) + \cos\tau \cdot (\cos\beta \cdot \cos\gamma - \cos\alpha)}{1 - \cos^2\alpha - \cos^2\beta - \cos^2\gamma + 2 \cdot \cos\alpha \cdot \cos\beta \cdot \cos\gamma} \cdot d ; \quad (1)$$

$$y = \frac{\cos\tau \cdot \sin^2\gamma + \cos\sigma \cdot (\cos\alpha \cdot \cos\gamma - \cos\beta) + \cos\varrho \cdot (\cos\beta \cdot \cos\gamma - \cos\alpha)}{1 - \cos^2\alpha - \cos^2\beta - \cos^2\gamma + 2 \; \cos\alpha \cdot \cos\beta \cdot \cos\gamma} \cdot d ; \quad (2)$$

$$z = \frac{\cos\sigma \cdot \sin^2\alpha + \cos\tau \cdot (\cos\alpha \cdot \cos\gamma - \cos\beta) + \cos\varrho \cdot (\cos\alpha \cdot \cos\beta - \cos\gamma)}{1 - \cos^2\alpha - \cos^2\beta - \cos^2\gamma + 2 \cdot \cos\alpha \cdot \cos\beta \cdot \cos\gamma} \cdot d . \quad (3)$$

Für eine Gerade, welche als Schnittlinie einer Ebene mit der Achsenebene $(XY) \parallel 100$ entstehen soll, ist offenbar $z = 0$ zu setzen, analog gilt für eine solche in der Achsenebene $(XZ) \parallel 001$ $y = 0$, endlich für eine Schnittlinie in der Ebene $(YZ) \parallel 010$ die Bedingung $x = 0$.

Untersuchen wir nun etwas näher die Bedingungen für das Zustandekommen eines rhombischen Schnittes in den prismatischen Gestalten allgemeinster Art. Diese gehen aus dem obenbesprochenen schiefwinkligen Koordinatensystem dadurch hervor, daß man zwei Ebenen jeweils parallel zu einer Koordinatenachse verlaufen läßt, sodaß auch ihre Schnittlinie derselben parallel geht, und in einer Achsenebene liegt. Die prismatische Gestalt wird vervollständigt, wenn man auch noch die parallelen Gegenflächen einführt, in welchen alle Koordinatenwerte der Punkte in den vorerwähnten Ebenen im negativen Sinne aufzutragen wären. Durch zweckentsprechende Wahl der Einheitsabschnitte auf den Koordinatenachsen entstehen solcherart die Prismenflächen (110) und ($1\bar{1}0$) bzw. ihre Gegenflächen ($\bar{1}\bar{1}0$) und ($\bar{1}10$); analog auch (101) und ($\bar{1}01$) bzw. ($\bar{1}0\bar{1}$) und ($10\bar{1}$) usw., welche sämtlich die oben gestellte Bedingung erfüllen. In Fig. 5—7 sind die triklin-prismatischen Formen parallel der c-, a- und b-Achse entworfen, die zu einem bestimmten Achsenkreuz XYZ gehören. Wir haben danach diejenigen Figuren zu untersuchen, welche durch beliebige Ebenen aus derartigen Prismen herausgeschnitten werden. Es ist durch die Gleichberechtigung der parallelen Gegenflächen wohl ohne weiteres klar, daß als solche Schnittfiguren Parallelogramme entstehen, deren aneinanderstoßende Seiten im allgemeinen verschiedene Längen haben. Soll ein Rhombus als Schnittfigur sich ergeben, so ist die Bedingung zu erfüllen, daß die Seitenlinien auf den Prismenflächen untereinander gleichlang werden sollen, und daß auch die Diagonalen in den Achsenebenen aufeinander senkrecht stehen. Wir entnehmen daraus, daß allein dann rhombische Schnitte erhalten werden, wenn eine gegebene Ausgangsrichtung in einer der drei Achsenebenen liegt. Die zu dieser Richtung normale Ebene bringt man alsdann zur Ermittelung der zweiten Rhombusdiagonalen zum Schnitt mit den beiden Achsenebenen, welche die gegebene Richtung nicht enthalten. Unter den unbegrenzt vielen Fällen, welche danach für jedes trikline prismatische Gebilde die angegebenen Bedingungen erfüllen, haben zunächst nur diejenigen ein kristallographisches Interesse, bei welchen die zu Grunde gelegte Richtung einer kristallographischen Achse, d. h. einer Koordinatenachse des Systems entspricht; diese wollen wir als rhombische Achsenschnitte (𝔄) bezeichnen. Wir kommen alsdann zu folgenden sehr einfachen Spezialfällen:

I. Der triklin-prismatische Kristall ist ein Prisma 3. Art (parallel $YY' = c$).
   a) der 1. rhombische Schnitt enthält die $X = b$-Achse als Diagonale.
   b) der 2. rhombische Schnitt enthält die $Z = a$-Achse als Diagonale.

II. Der triklin-prismatische Kristall ist ein Prisma 2. Art (parallel $XX' = b$).
   a) der 1. rhombische Schnitt enthält die $Z = a$-Achse als Diagonale.
   b) der 2. rhombische Schnitt enthält die $Y = c$-Achse als Diagonale.

III. Der triklin-prismatische Körper ist ein Prisma 1. Art (parallel $ZZ' = a$).

a) der 1. rhombische Schnitt enthält die $X = b$-Achse als Diagonale.

b) der 2. rhombische Schnitt enthält die $Y = c$-Achse als Diagonale.

Die Achse der Längserstreckung des Prismas selbst könnte nur dann Diagonale eines rhombischen Schnittes sein, wenn dieser unendlich lange Seiten parallel zu der Achse des Prismas erhielte. Derartige besondere Fälle, bei welchen die Achsenebenen die Rolle von rhombischen Schnittebenen übernehmen, wollen wir füglich hier außer Betracht lassen.

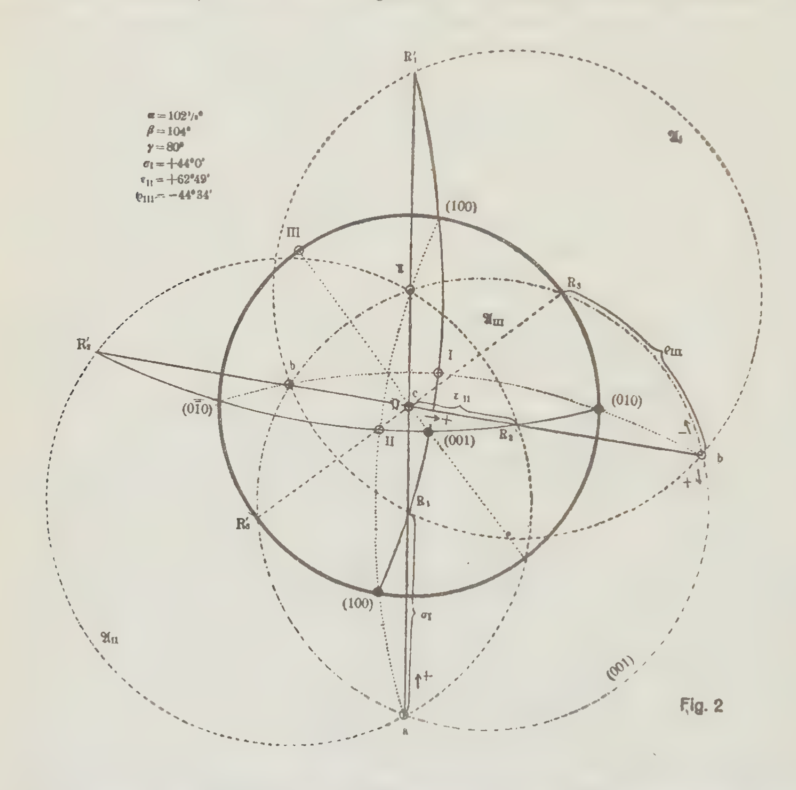


Fig. 2

Es kommt nur darauf an, die Bestimmung der obengenannten Schnittlinie durchzuführen. Im Prinzip hat dies E. Schmidt in seiner oben erwähnten Dissertation bereits gegeben, und zwar für den speziellen Fall, daß die $X = b$-Achse Diagonale des rhombischen Schnittes sein soll, welcher Fall bekanntlich im Periklingesetz bei den triklinen Feldspäten praktische Bedeutung erlangt. In einer stereographischen Projektion (Fig. 2) ist dieselbe Beziehung nochmals ausführlich dargelegt, indem die Normalenebene zu der Achse b, welche in dem Zonenkreis $100 : R : 001$ sich darstellt, zum Schnitt gebracht wird mit der Achsenebene $(YZ)\,010$. Der Schnittpunkt R_1, bzw. sein Gegenpol R_1' entspricht dem Durchstoßpunkt

der Richtung der zweiten Diagonalen des rhombischen Schnittes auf der Kugel; dieser selbst ist in dem Flächenpol I bestimmt, und seine Spur ist unter der Bezeichnung $\mathfrak{A}_I$ eingetragen. Berücksichtigen wir, daß die $Z = a$-Achse im Punkte a und $\bar{a}$ aussticht, so ergibt eine einfache Überlegung, daß der Winkel zwischen der $Z = a$-Achse und der Richtung OR_1 den Neigungswinkel σ_I dieser Geraden im obengenannten Sinne darstellt. Aus dem in der Kugelprojektion sich ergebenden sphärischen Dreieck abR_1 erhält man alsdann unschwer die von E. Schmidt benutzte Beziehung zur Bestimmung des Winkels γ aus dem gemessenen Winkel σ_I und $R_1ab = (MP)$ nämlich: $\operatorname{cotg}\gamma = \pm\cos\sigma_I\cdot\cos(R_1ab)$.

Es dürfte nicht überflüssig sein, an dieser Stelle zu erwähnen, daß in dieser Beziehung die Abhängigkeit des Winkels σ_I vom Werte für die Fundamentalwinkel α, β, γ bereits enthalten ist; bedenken wir, daß in dem sphärischen Dreieck Oab die Seite (Oa) gleich dem Winkel zwischen c- und a-Achse, also gleich β ist, entsprechend $(Ob) = \alpha$ und $(ab) = \gamma$, so ist ja

$$\cos\alpha = \cos\beta\cdot\cos\gamma + \sin\beta\cdot\sin\gamma\cdot\cos(MP),$$

also

$$\operatorname{tg}\sigma_I = \pm\operatorname{ctg}\gamma : \cos(MP) = \mp\frac{\sin\beta\cdot\cos\gamma}{\cos\beta\cdot\cos\gamma - \cos\alpha}. \tag{4}$$

Auf analytischem Wege läßt sich ganz allgemein der Beweis folgendermaßen erbringen. Da die Diagonale R_1O des I. Rhombischen Schnittes der Achsenebene $(YZ) = (ac)$ parallel (010) angehört, so ist jedenfalls der eingangs abgeleitete Ausdruck für x gleich Null zu setzen, und es ist demnach

$$\cos\varrho\cdot\sin^2\beta + \cos\sigma_I\cdot(\cos\alpha\cdot\cos\beta - \cos\gamma) + \cos\tau\cdot(\cos\beta\cdot\cos\gamma - \cos\alpha) = 0.$$

Da aber nur dann OR_1 die zweite Diagonale des Rhombischen Schnittes $\mathfrak{A}_I$ sein kann, wenn sie senkrecht steht auf der X-(b-)Achse, so muß der Neigungswinkel gegen diese $\varrho = 90^\circ$ sein; OR_1 ist gegen die Z-Achse um den zu errechnenden Winkel σ_I geneigt, also in der Achsenebene (YZ) gegen die Y-Achse um den Winkel $\tau = \beta - \sigma_I$. Es ist also

$$\cos\sigma_I\cdot(\cos\alpha\cdot\cos\beta - \cos\gamma) = -\cos(\beta - \sigma_I)\cdot(\cos\beta\cdot\cos\gamma - \cos\alpha);$$

bei Auflösung dieser Gleichung nach einer Funktion des Winkels σ_I erhält man schließlich die oben angeführte Beziehung (4).

Man kann also bei bekannten Winkeln der kristallographischen Achsen unter allen Umständen die Lage der rhombischen Schnittfigur, d. h. der Verwachsungsebene nach Art der Periklinzwillinge für jede beliebige triklin-prismatische Gestalt parallel der c-Achse berechnen. Selbstredend sind die Werte für σ_I in der Plagioklasreihe, welche man so erhält, in bester Übereinstimmung mit den direkt gemessenen Winkeln σ_I auf der (010)-Fläche (cf. E. Schmidt l. c.). Der rhombische Schnitt, welcher die b-Achse als Diagonale enthält, ist freilich nicht der einzige an einem triklin-prismatischen

Kristall mögliche; mit Recht macht bereits C. Hintze (Hdb. d. Min. II, S. 1436, Fußnote) darauf aufmerksam, daß auch beim Drehen der Basisebene um die Brachydiagonale (a) ein solcher entstehen muß [1]). Dieser 2. Rhombische Schnitt $\mathfrak{A}_{II}$ wird also die a-Achse als Diagonale enthalten; die zweite Diagonale wird alsdann durch die Schnittlinie der zu a senkrechten Ebene mit der Achsenebene (XY) parallel (100) bestimmt. Wir brauchen in unserer stereographischen Projektion nur den Schnittpunkt der Projektion von (100), d. h. der Geraden bc in Fig. 2 mit dem Zonenkreis aufzusuchen, zu welchem die Austrittspunkte der a-Achse Pole sind. Dieser Schnittpunkt ist als R_2 bzw. sein Gegenpunkt als R_2' in Fig. 2 bezeichnet. Die Richtung der Geraden OR_2 ist bestimmt durch den Winkel τ_{II}, welchen diese mit der Vertikalachse YY' (c) einschließt. Im Sinne unserer allgemeinen analytischen Formulierung haben wir, da OR_2 jedenfalls in der Achsenebene (XY) liegt, Z gleich Null zu setzen, also auch

$$\cos\sigma \cdot \sin^2\alpha + \cos\tau_{II} \cdot (\cos\alpha \cdot \cos\gamma - \cos\beta) + \cos\varrho \cdot (\cos\alpha \cdot \cos\beta - \cos\gamma) = 0.$$

Ferner müssen wir berücksichtigen, daß die Neigung der zweiten Diagonale des II. rhombischen Schnittes gegen die X-Achse durch die Differenz $\alpha - \tau_{II} (= \varrho)$ gegeben ist. Endlich muß OR_2 senkrecht stehen auf der Z-Achse, also muß $\sigma = 90^\circ$ sein. Wir erhalten dann die Beziehung

$$\cos\tau_{II} \cdot (\cos\alpha \cdot \cos\gamma - \cos\beta) = - \cos(\alpha - \tau_{II}) \cdot (\cos\alpha \cdot \cos\beta - \cos\gamma).$$

Lösen wir diese nach einer trigonometrischen Funktion von τ_{II} auf, so ergibt sich

$$\operatorname{tg}\tau_{II} = \pm \frac{\sin\alpha \cdot \cos\beta}{\cos\alpha \cdot \cos\beta - \cos\gamma} \tag{5}$$

Der zu dem II. rhombischen Schnitt gehörige Pol II ist in der Fig. 2 unter dieser Bezeichnung eingetragen; ebenso ist die Spur der Ebene dieses Schnittes als $\mathfrak{A}_{II}$ vermerkt. Endlich dürfen wir als III. rhombischen Schnitt $\mathfrak{A}_{III}$ denjenigen Schnitt durch ein triklin-prismatisches Gebilde bezeichnen, welcher die Y-(c-)Achse als Diagonale enthält. Konstruktiv können wir jedenfalls die zweite Diagonale eines solchen dadurch leicht festlegen, daß wir die Schnittlinie der Ebene senkrecht zu der Y-Achse mit der Achsenebene $(XZ) = (001)$ bestimmen. In (001) gilt die Beziehung $y = 0$; ferner ist unschwer einzusehen, daß $\tau = 90^\circ$ sein muß und $\sigma = \gamma - \varrho_{III}$ ist. Es ist demnach

$$\cos\tau \cdot \sin^2\gamma + \cos\sigma \cdot (\cos\alpha \cdot \cos\gamma - \cos\beta) + \cos\varrho_{III} \cdot (\cos\beta \cdot \cos\gamma - \cos\alpha) = 0.$$

---

1) Diese Orientierung besitzt vielleicht die Verwachsungsebene des de l'Esterelschen Gesetzes der triklinen Feldspate. Siehe dazu speziellere Ableitungen von Herrn Franke, CBl. f. Min. **1920**, 254—260; vgl. auch K. Schloßmacher, l. c. 194—199.

Ferner ist

$$\cos \varrho_{III} \cdot (\cos\beta \cdot \cos\gamma - \cos\alpha) = -\cos(\gamma - \varrho_{III} \cdot)(\cos\alpha \cdot \cos\gamma - \cos\beta).$$

Daraus ergibt sich für ϱ_{III} die Funktion

$$\operatorname{tg} \varrho_{III} = \pm \frac{\cos\alpha \cdot \sin\gamma}{\cos\alpha \cdot \cos\gamma - \cos\beta} \tag{6}$$

In der stereographischen Projektion Fig. 2 ist dieser III. rhombische Schnitt durch die Schnittlinie $R_3\ R_3'$ des die Normalenebene zu c darstellenden Grundkreises mit der Spur der Basisfläche unschwer zu finden; die Spur des III. rhombischen Schnittes $\mathfrak{A}_{III}$ geht durch den Zentralpunkt der Projektion, der Pol III des Schnittes ist also auf der Grundkreiszone gelegen und zwar gleichzeitig auf der Zone von (001) über den Austrittspunkt der c-Achse, sodaß man diesen rhombischen Schnitt besonders leicht finden kann, indem man einfach den Durchmesser durch den Pol (001) legt und den zu diesem senkrechten Durchmesser als Spur des III. rhombischen Schnitts $\mathfrak{A}_{III}$ bestimmt.

Bei denjenigen triklin-prismatischen Körpern, welche parallel der Y-(c-)Achse entwickelt sind, hätte der III. rhombische Schnitt die Gestalt eines ins Unendliche gestreckten Rhombus, analog bei den Prismen 1. Art (parallel $ZZ' = a$) der II. rhombische Schnitt und bei den Prismen 2. Art (parallel $XX' = b$) der I. Achsenschnitt. Es sei nochmals besonders darauf hingewiesen, daß die Richtung der ersten Diagonale bei allen rhombischen Achsenschnitten jeweils durch eine kristallographische (Koordinaten-) Achse bestimmt ist, die zweiten Diagonalen in ihrer Richtung von der Größe der Winkel der Koordinatenachsen abhängig sind. Die drei abgeleiteten Achsenschnitte sind naturgemäß die einzig möglichen[1]). —

§ 2. Eine einfache Konstruktion der rhombischen Achsenschnitte im perspektivischen Bilde triklin-prismatischer Körper.

Im Anschluß an die im vorhergehenden Abschnitt rechnerisch durchgeführte sowie in einer stereographischen Projektion erläuterte Bestimmung der Lage der rhombischen Achsenschnitte sei an perspektivischen Bildern dieselbe Aufgabe noch kurz nach den Regeln der darstellenden Geometrie gelöst. Es sollen also in den perspektivischen Bildern von Prismen 1., 2. und 3. Art der triklinen Holoedrie diejenigen rhombischen Schnitte konstruiert werden, in denen jeweils eine Achse als Diagonale enthalten ist.

1) Zu Fig. 2 ist noch zu bemerken, daß die Winkel σ_I, τ_{II} und ϱ_{III} als positiv gemessen werden, wenn die Drehung der Ebenen der zu den Achsenschnitten $\mathfrak{A}_I$, $\mathfrak{A}_{II}$ und $\mathfrak{A}_{III}$ gehörigen Pinakoide (001), (010) und (100) um die b-, a- bzw. c-Achse nach oben, rechts oder vorn erfolgt. Im umgekehrten Falle sind die genannten Orientierungswinkel negativ zu rechnen.

Die Aufgabe führt sich im Prinzip auf diejenige zurück, die Schnittgerade einer gegebenen Achsenebene mit einer Ebene senkrecht zu einer der gegebenen Koordinatenachsen zu zeichnen.

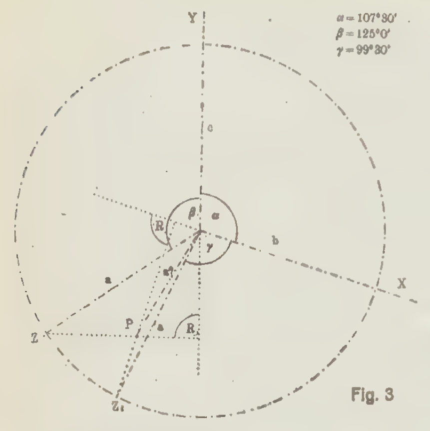


Fig. 3

Es sei im Raume ein Koordinatensystem gegeben: $XX'(b)$, $YY'(c)$, $ZZ'(a)$. Dieses System enthält die Achsenwinkel $(XY) = \alpha$, $(YZ) = \beta$, $(XZ) = \gamma$. Durch die Koordinatenrichtungen ist im Ursprungspunkte O ein Dreikant mit den Seiten α, β, γ bedingt, welches zu der perspektivischen Zeichnung des Achsenkreuzes mit der Seite α, also mit der Achsenebene (XY) in die Zeichenebene gelegt werden soll. Klappt man die Seiten β und γ um die Y- bzw. die X-Achse als Scharnier in die Zeichenebene um, so ist in wahrer Größe das grundlegende Dreikant zur Darstellung gebracht. Durch den Schnittpunkt der Lote auf den Achsen X

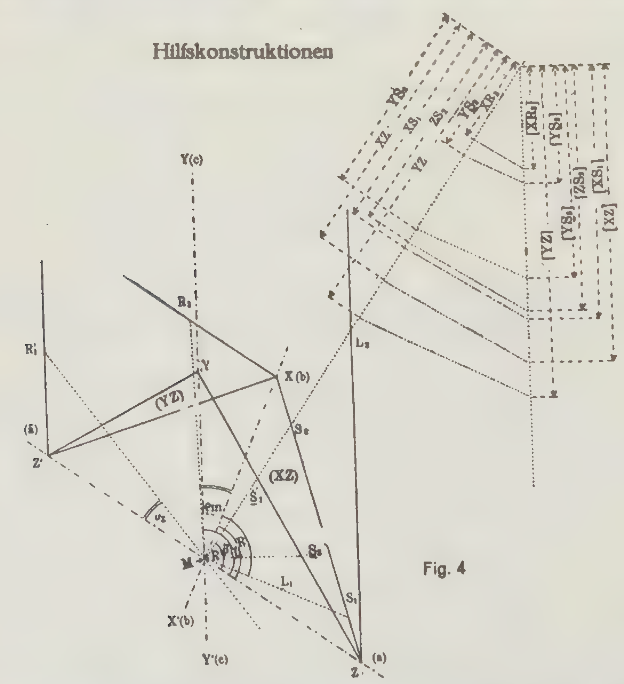
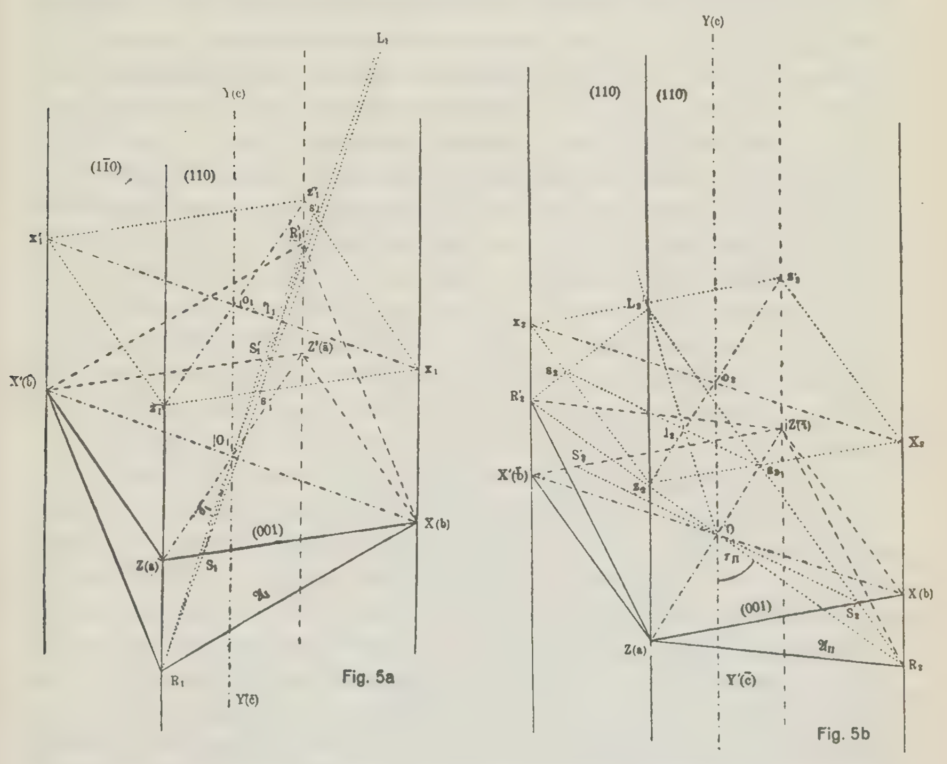


Fig. 4

und Y, welche durch die Schnittpunkte der Achse Z mit dem Einheitskreis um O gehen, ist dann ohne weiteres in einem Punkte P die Projektion

eines auf der Z-Achse in der Entfernung 1 liegenden Punktes gegeben. Die Verbindungslinie von O mit P bestimmt die Richtung der Projektion von ZZ'. In Fig. 3 ist diese einfache Dreikantskonstruktion für die Achsenwinkel $\alpha = 107\frac{1}{2}^\circ$, $\beta = 125^\circ$ und $\gamma = 99\frac{1}{2}^\circ$ durchgeführt; die Einheitsabschnitte auf den kristallographischen Achsen a, b und c sind gleich 4,9, 5,4 und 5,1 Längeneinheiten gesetzt. Die Strecke OP ist die 3,3 Einheiten lange Projektion von a.

Des weiteren empfiehlt es sich, auch die Pinakoide (Achsenebenen-Schnittfiguren usw.) in wahrer Umgrenzung zur Konstruktion mit zu verwerten. In Fig. 4 ist deshalb z. B. die Achsenebene (YZ) (parallel 010),



welche in der perspektivischen Zeichnung verkürzt abgebildet werden muß, durch Umklappen in die unverkürzt erscheinende Achsenebene $(XY) \parallel (100)$, d. h. in die Bildebene selbst in wahrer Größe der Einheits-Achsenabschnitte $MZ = a$ und $MY = c$ zur Darstellung gekommen. Gerade durch die Anwendung von Umlegungsoperationen werden die ganzen Konstruktionen besonders einfach. In Fig. 5a und b ist ein Prisma 3. Art mit den Seitenflächen (110) und (1$\bar{1}$0), ($\bar{1}\bar{1}$0) und ($\bar{1}$10) perspektivisch dargestellt; es soll im ersten Fall der rhombische Achsenschnitt I mit $XX'(b)$ als Diagonale gezeichnet werden, im zweiten analog derjenige mit der $ZZ'(a)$-Achse (II).

In der Ebene, welche senkrecht zur $X(b)$-Achse gelegen ist, muß offenbar die Vertikale zu dieser in der Ebene $(XY) \parallel (100)$ ebenfalls enthalten sein; die Richtung OL_1 ist also ohne weiteres durch Errichten des Lotes in O in der Zeichenebene gegeben. Analog finden wir unschwer die Richtung OL_2 als Lot auf der $Z(a)$-Achse in der Achsenebene $(YZ) \parallel (010)$, wenn wir dieses in der Hilfskonstruktion Fig. 4 in der genannten Ebene selbst zeichnen und seinen Schnittpunkt L_2 auf der vorderen Prismenkante auf die unverkürzte Projektion dieser Geraden in dem perspektivischen Bilde Fig. 5b übertragen. Um nun eine zweite einfach zu bestimmende Schnittgerade der Ebene senkrecht zu der X- und Z-Achse mit einer bekannten Ebene zu finden, empfiehlt es sich in beiden Fällen, diejenige Richtung in der Achsenebene $(XZ) \parallel (001)$ aufzusuchen, welche senkrecht zu b oder a steht. Wir brauchen daher nur in unserer Hilfskonstruktion Fig. 4 die Achsenebene (XZ) um ZZ' als Scharnier in die Ebene (YZ) umzulegen und erhalten dann in wahrer Größe die Schnittfigur der Achsenebene im Prisma. Errichten wir die Lote OL_1 und OL_2 auf den Achsen XX' und ZZ', so schneiden diese z. B. die längere Kante XZ der der Basis parallel liegenden Figur in den Punkten S_1 und S_2. Überträgt man die wahren Längen $[XS_1]$ und $[ZS_2]$ auf die perspektivisch verkürzten Bilder XS_1 und ZS_2 mit Hilfe einer einfachen Ähnlichkeitsbeziehung (siehe dazu die Hilfskonstruktion rechts oben in Fig. 4), so ist uns in Fig. 5a und b jedenfalls auch die Richtung S_1OS_1' und S_2OS_2' bekannt, und durch diese sowie die Richtungen OL_1 und OL_2 ist auch die Ebene senkrecht zur $X(b)$-Achse bzw. zur $Z(a)$-Achse bestimmt. Diese Ebene haben wir nunmehr mit der Achsenebene (XZ) bzw. (XY) zum Schnitt zu bringen. Zu diesem Zwecke brauchte man nur auf dieser Normalenebene die Durchstichspunkte derjenigen Kanten des Prismas aufzusuchen, welche durch die Eckpunkte des basalen Schnittes hindurchgehen; dann sind nämlich die Verbindungslinien dieser Durchstichspunkte mit den Punkten S_1' bzw. S_2' die Schnittlinien der Normalenebenen mit der Prismaseitenfläche (110), also muß bei der Verlängerung dieser Geraden in den Punkten R_1 und R_2 je ein Eckpunkt des Schnittes $\mathfrak{A}_I$ und $\mathfrak{A}_{II}$ angetroffen werden. Diese besonders einfache Konstruktion läßt sich in speziellen Fällen mit Vorteil noch in einer anderen eleganteren Form anwenden. Das abgeänderte Verfahren beruht darauf, daß man die Achsenebene, deren Schnittgeraden mit den Normalenebenen bereits bekannt sind, in Richtung der Längserstreckung des Prismas mit sich parallel verschiebt, wie dies in Fig. 5a und b in unserem Falle mit der Achsenebene (XZ) geschehen ist. In x_1, z_1, x_1', z_1' bzw. in x_2, z_2, x_2', z_2' sind derartige gegen die Achsenebene (XZ) verschobene basale Schnitte angedeutet; die Lote auf den Achsen $XX'(b)$ und $ZZ'(a)$ — OL_1 und OL_2 — treffen diese basalen Hilfsebenen in den Punkten l_1 und l_2. Legen wir also parallele Geraden durch diese Durchstichspunkte zu den Richtungen S_1OS_1' und S_2OS_2', so

ergeben sich alsdann die Schnittpunkte s_1, s_1', s_2 und s_2', welche wir nur auf korrespondierenden Seitenflächen des Prismas, z. B. s_1 und s_2 mit den Punkten S_1 und S_2 zu verbinden brauchen, um die Richtung nach den gesuchten Schnittpunkten R_1 und R_2 der zweiten Diagonalen der rhombischen Achsenschnitte $\mathfrak{A}_I$ und $\mathfrak{A}_{II}$ zu erhalten. R_1 und R_2 sind in Fig. 5a und b auf diese Weise direkt ermittelt worden; R_1' und R_2' finden wir leicht durch Verlängerung von R_1O und R_2O über O hinaus bis zum Schnitt mit der hinteren bzw. links seitlich verlaufenden Kante des Prismas. Aus den Diagonalen XX' und R_1R_1' bzw. ZZ' und R_2R_2' finden wir die Achsenschnitte $\mathfrak{A}_I$ und $\mathfrak{A}_{II}$ selbst wie in der Figur durch die starken Linien angegeben. Alle Hilfskonstruktionen sind in Fig. 5 durch Punktierung gekennzeichnet. Eine Kontrolle der Zeichnung besteht darin, daß die Geraden R_1s_1 bzw. R_2s_2 durch den Schnittpunkt der Lote OL_1 und OL_2 mit der rechten bzw. vorderen Prismenkante gehen müssen. Der Winkel zwischen R_1R_1' und ZZ' ist im Sinne des im ersten Abschnitt Ausgeführten als σ_I, der Winkel zwischen R_2R_2' und YY' entsprechend als τ_{II} bezeichnet.

Ganz analog sind in Fig. 6a und b die entsprechenden Konstruktionen für die rhombischen Achsenschnitte eines triklin-prismatischen Körpers

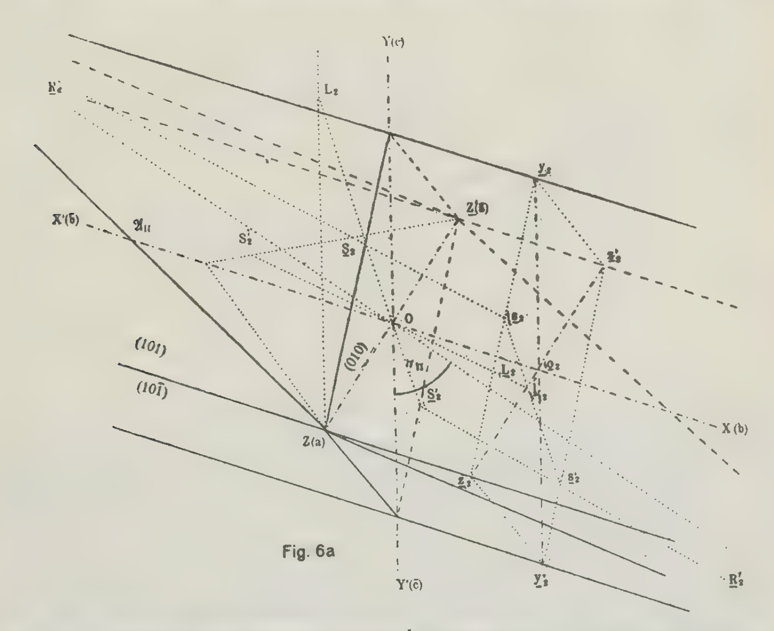
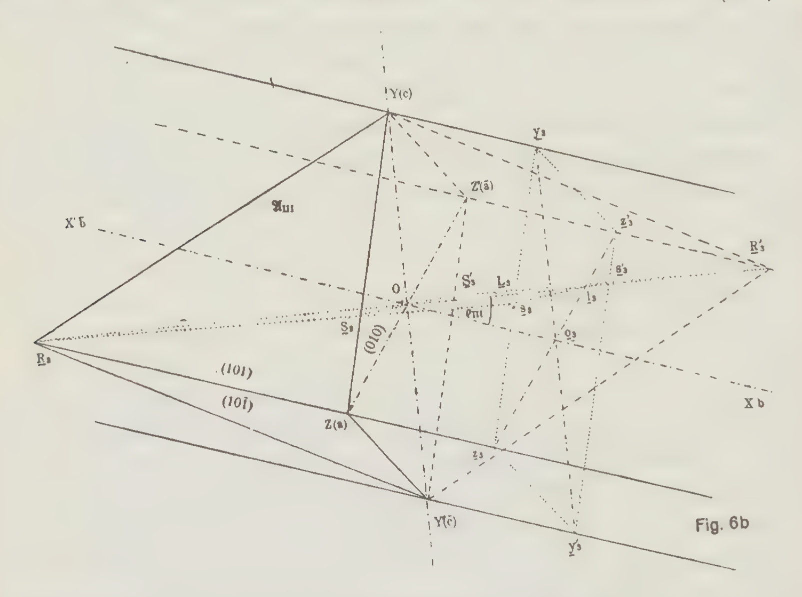


Fig. 6a

parallel der $X(b)$-Achse (Prisma 2. Art) entwickelt. Im ersten Fall ist die $Z(a)$-Achse als Diagonale des Schnittes $\mathfrak{A}_{II}$ bestimmt, im zweiten aber die $Y(c)$-Achse ($\mathfrak{A}_{III}$). In der Ebene, welche senkrecht zu der Z- bzw. der Y-Achse steht, muß nach dem Vorhergehenden auch die gesuchte andere Diagonale der rhombischen Schnitte liegen. Um diese Ebenen zur Kon-

struktion verwerten zu können, besonders weil wir ihre Schnittlinien mit der Achsenebene (XY) parallel (100) benötigen, empfiehlt es sich wiederum, vorerst ihre Schnittlinen mit der bekannten Achsenebene (YZ) parallel (010) zu bestimmen. Dies ist in einer Hilfskonstruktion unschwer durchzuführen, wenn wir in natürlicher Größe die Schnittfigur des Prismas in der genannten Achsenebene direkt zum Schnitt bringen mit den Richtungen der Lote auf ZZ' bzw. YY'. Wir finden auf diese Weise die Schnittpunkte $\underline{S}_2$ und $\underline{S}_3$ (s. Fig. 4), welche wir nur durch eine einfache perspektivische Umbildung in ihrer Lage in Fig. 6a und b durch die Abschnitte $Y\underline{S}_2$ und $Y\underline{S}_3$ zu übertragen brauchen (siehe dazu die Hilfskonstruktion im rechten Teil der Fig. 4). Die Geraden $\underline{S}_2 O \underline{S}_2'$ und $\underline{S}_3 O \underline{S}_3'$ stellen alsdann die gesuchten Schnittlinien der Normalenebenen mit der Achsenebene (ZY) dar.



(Kontrolle in Fig. 6a und b: die Verlängerung von $\underline{S}_2 O$ muß durch den Punkt L_2 auf der vorderen Prismenkante verlaufen.) Weiterhin ist es von großem Vorteil, wenn wir eine zweite Richtung in der Zeichnung angeben können, welche senkrecht auf $a\ (ZZ')$ oder $c\ (YY')$ steht: wir dürfen z. B. aus der Fig. 5b im Falle 6a ohne weiteres die Richtung $\underline{L}_2 O = O S_2$, welche in dem punktierten Teile der angedeuteten basalen Fläche enthalten ist, übernehmen. In Fig. 6b ist eine ähnliche Vertikale zu YY' (c) in der Achsenebene (XY) gegeben, nämlich die Richtung $O\underline{L}_3$. Nun ist es vorteilhaft, wiederum eine Parallelverschiebung mit der gegebenen Achsenebene (010) vorzunehmen, welche uns die Schnittfiguren $\underline{y}_2 \underline{z}_2 \underline{y}_2' z_2'$ und $\underline{y}_3 \underline{z}_3 \underline{y}_3' \underline{z}_3'$ liefert. Die Durchstoßungspunkte $\underline{l}_2$ und $\underline{l}_3$ der Richtungen $O\underline{L}_2$ und $O\underline{L}_3$ erlauben uns des weiteren, durch die Parallelen zu $\underline{S}_2 \underline{S}_2'$ bzw. zu $\underline{S}_3 \underline{S}_3'$ die

Schnittgeraden $\underline{s}_2\underline{s}_2'$ und $\underline{s}_3\underline{s}_3'$ der Normalenebenen mit den Hilfsebenen zu benützen. Verbinden wir alsdann $\underline{s}_2$ mit $\underline{S}_2$ bzw. $\underline{s}_3$ mit $\underline{S}_3$, so erhalten wir sofort die Punkte $\underline{R}_2$ und $\underline{R}_3$ auf den Prismenkanten durch Y und Z. Die Richtungen $\underline{R}_2 O \underline{R}_2'$ und $\underline{R}_3 O \underline{R}_3'$ bestimmen die Diagonalen des II. und III. rhombischen Achsenschnittes $\mathfrak{A}_{II}$ und $\mathfrak{A}_{III}$ senkrecht auf der Z- bzw. Y-Achse. Man beachte, daß der Winkel τ_{II} dem Winkel τ_{II} in Fig. 5b völlig gleich ist. Die Gestalt der rhombischen Schnittfiguren ist natürlich in beiden Fällen nicht dieselbe. Die Fig. 6a ist zur graphischen Kontrolle einer Berechnung des Winkels τ_{II} ganz besonders geeignet, weil dieser ohne weiteres in wahrer Größe konstruktiv ermittelt wird. Den sämtlichen

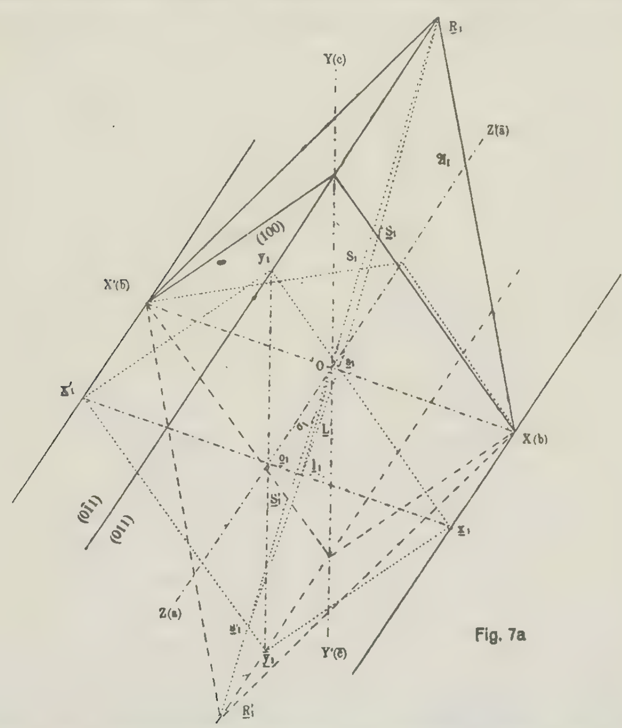


Fig. 7a

Figuren sind, wie schon oben erwähnt, folgende Werte für die Achsenwinkel zugrunde gelegt:

$$\alpha = 107^\circ 30'; \quad \beta = 125^\circ; \quad \gamma = 99^\circ 30'.$$

Nach diesen Daten berechnet sich der Winkel τ_{II} gemäß der Formel (5) zu $-58^\circ 19'$, welcher Wert mit der Zeichnung gut übereinstimmt.

Endlich ist in Fig. 7a und b die Aufgabe gelöst, die rhombischen Achsenschnitte an einem triklin-prismatischen Körper, der nach der $Z(a)$-Achse gestreckt ist (Prisma 1. Art), zu zeichnen. Im ersten Falle ist die $X(b)$-Achse, im zweiten die $Y(c)$-Achse Diagonale des Achsenschnittes. Die Normalenebene auf XX' bzw. YY' schneidet die (XY)-Ebene, die dem Pinakoid

(100) parallel geht, in der Geraden OL_1, und diese den parallelogrammatischen Schnitt in der Achsenebene (XY) im Punkte $\underline{S}_1$ und $\underline{S}_1'$. Eine zweite Richtung, welche mit der Schnittgeraden OL_1 die Normalenebene bestimmt, ist die schon in der Fig. 5a besprochene Schnittgerade OS_1, welche in dem punktierten basalen Hilfsschnitt in der Achsenebene (XZ) gefunden wird. Legt man zu der Achsenebene (XY) parallel einen zweiten Schnitt durch das Prisma, welcher das Parallelogramm $\underline{x}_1 \underline{y} \, \underline{x}_1' \underline{y}_1'$ bestimmt, so ist ohne weiteres der Durchstoßungspunkt $\underline{l}_1$ der Richtung $OS_1' = O\underline{L}_1$ gegeben. Zieht man also zu $O\underline{S}_1$ die Parallele durch $\underline{l}_1$ in der Hilfsebene, so erhält man die Schnittpunkte $\underline{s}_1$ und $\underline{s}_1'$, welche beim Verbinden mit $\underline{S}_1$ und $\underline{S}_1'$ auf den Prismenkanten durch Y und Y' die Eckpunkte $\underline{R}_1$ und $\underline{R}_1'$

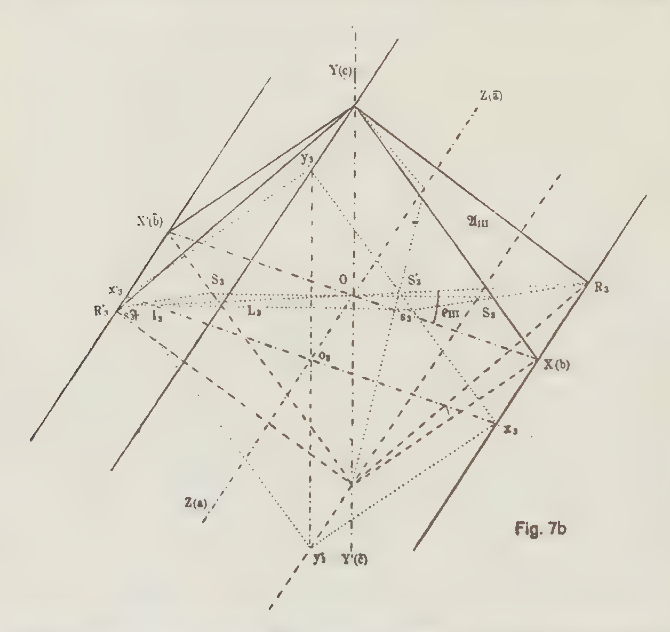


Fig. 7b

des gesuchten Achsenschnittes $\mathfrak{A}_I$ finden lassen. Ganz entsprechend ist in der Fig. 7b die Schnittgerade $OL_3 = OS_3$ senkrecht zu der Y-Achse in der Achsenebene (XY) ohne weiteres gegeben. Eine zweite zu der $Y(c)$-Achse senkrechte Richtung findet man unschwer durch Übertragung der in der Fig. 6b benutzten Richtung $O\underline{S}_3'$, welche in dem hinteren Teil der perspektivischen Figur auf der Kante $Z'Y'$ eines punktiert gezeichneten Schnittes nach $(YZ) \parallel (010)$ angedeutet ist. $O\underline{S}_3'$ trifft eine Hilfsebene, die durch Parallelverschiebung der Achsenebene $(XY) \parallel (100)$ nach vorne zustande gekommen ist, in dem Punkte l_3; dieser Schnitt nach (100) durch das Prisma bestimmt ein Parallelogramm $x_3 y_3 x_3' y_3'$, welches durch eine Parallele zu $L_3 O$ durch l_3 in den Punkten s_3 und s_3' getroffen wird. Die Geraden $s_3 S_3$ und $s_3' S_3'$ schneiden die Kanten des Prismas durch X und

X' in den Eckpunkten R_3 und R_3' des gesuchten rhombischen Achsenschnittes $\mathfrak{A}_{III}$ mit der $Y(c)$-Achse als Diagonale. ϱ_{III} ist der Neigungswinkel der zweiten Diagonale des Achsenschnittes zu der $X(b)$-Achse. Wiederum ist die Lage der Schnitte $\mathfrak{A}_I$ und $\mathfrak{A}_{III}$ identisch mit den in Fig. 5a bzw. 6b konstruierten Schnitten, die Gestalt des Schnittrhombus braucht deshalb naturgemäß noch nicht dieselbe zu sein wie dort. Die Orientierungswinkel σ_I und ϱ_{III} finden wir unschwer durch Umklappen in die Zeichenebene der Hilfskonstruktion Fig. 4. Es berechnen sich nach der Formel (4) und (6) für sie die Werte $\sigma_I = -18° 53'$ und $\varrho_{III} = -25° 27'$, wiederum in guter Übereinstimmung mit dem Ergebnis der Konstruktion.

§ 3. Die rhombischen Normalschnitte triklin-prismatischer Körper.

Im ersten Abschnitt dieser Mitteilung hatten wir gesehen, daß die Herstellung rhombischer Schnitte an einem triklinen prismatischen Körper immer dann gelingen muß, wenn man eine Richtung in einer Achsenebene des Koordinatensystemes als erste Diagonale des Schnittrhombus wählt und die andere dazu senkrechte Diagonale so bestimmt, daß sie in einer anderen Achsenebene verläuft. Man hat also die Schnittgerade derjenigen Ebene, welche senkrecht auf der gegebenen Richtung steht, mit der zweiten Achsenebene zu konstruieren, in der die Ausgangsrichtung nicht enthalten ist. Unter den unbegrenzt vielen, demnach möglichen Schnittlagen interessierten uns zunächst nur diejenigen, bei welchen die Achsen des Koordinatensystemes selbst als Rhombusdiagonalen gewählt wurden: wir hatten so den kristallographisch wichtigen Begriff der rhombischen Achsenschnitte ganz allgemein eingeführt. Entsprechend ist es zur Erklärung einiger schwieriger Zwillingsgesetze triklin-prismatisch kristallisierender Medien erforderlich, auch den Fall zu erwägen, daß nicht die Achsen selbst, sondern die zu ihnen senkrechten Richtungen in den Achsenebenen, welchen diese angehören, als Ausgangsrichtungen betrachtet werden. Wir erhalten also als Gegenstück zu den rhombischen Achsenschnitten nunmehr rhombische »Normalenschnitte«, und zwar ergibt wiederum eine einfache Überlegung die folgenden Merkmale bezüglich der Lage der Ausgangsrichtungen bzw. der Schnittfiguren:

1. Normalenschnitte, deren Ausgangsrichtungen senkrecht auf b stehen.
   a) Die Normale auf b in (XY) ist Rhombusdiagonale und Ausgangsrichtung.
   b) Die Normale auf b in (XZ) ist Rhombusdiagonale und Ausgangsrichtung.
2. Normalenschnitte, deren Ausgangsrichtungen senkrecht auf a stehen.
   a) Die Normale auf a in (XZ) ist Rhombusdiagonale und Ausgangsrichtung.

b) Die Normale auf a in (YZ) ist Rhombusdiagonale und Ausgangsrichtung.

3. Normalenschnitte, deren Ausgangsrichtungen senkrecht auf c stehen.

a) Die Normale auf c in (XY) ist Rhombusdiagonale und Ausgangsrichtung.

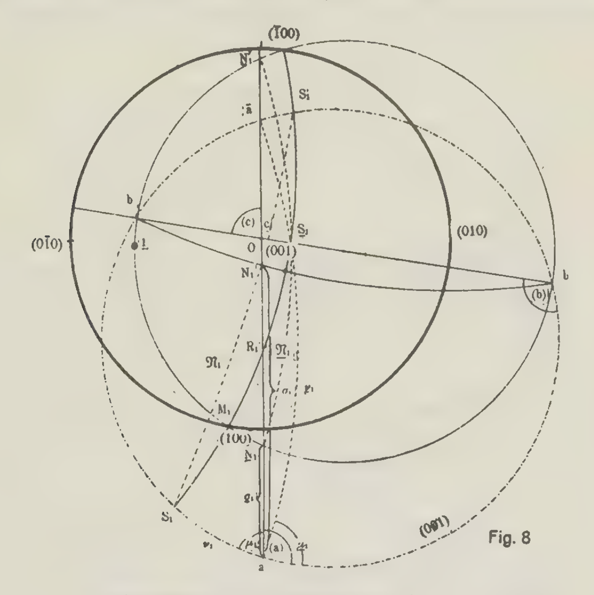
b) Die Normale auf c in (YZ) ist Rhombusdiagonale und Ausgangsrichtung.

Sämtliche sechs Fälle sind, wie man ohne weiteres bemerken wird, von Wichtigkeit bei der Deutung der sogenannten Kantennormalengesetze; es wird sich also empfehlen, sie allgemein hier zu besprechen. Es soll im folgenden allerdings nur diejenige Berechnungsart der für sie charakteristischen Winkel berücksichtigt werden, welche sich auf die Beziehungen in der stereographischen Projektion der räumlichen Lageverhältnisse gründet. Die Bezeichnungen sind dabei der Einfachheit halber genau ebenso gewählt wie bei den Ableitungen der rhombischen Achsenschnitte aus Figg. 5—7. Wir wollen zunächst den Fall 1. betrachten, daß die gesuchten Normalenschnitte Ausgangsrichtungen als Diagonalen enthalten sollen, welche senkrecht auf $XX'(b)$ stehen. In Fig. 5a und 7a haben wir gesehen, daß diese Bedingung durch die Richtungen $OS_1 = OL_1$, sowie $O\underline{S}_1 = OL_1$ erfüllt werden, welche in (XZ) bzw. (XY) senkrecht auf XX' stehen und die parallelogrammatischen Schnitte jener Achsenebenen durch ein Prisma 3. bzw. 1. Art in den Punkten S_1 bzw. $\underline{S}_1$ treffen. Die Durchstoßungspunkte dieser Richtungen auf der Kugel sind in der stereographischen Projektion Fig. 8 entsprechend durch die Bezeichnungen S_1 und $\underline{S}_1$ festgelegt und müssen auf der Spur der Achsenebene (XZ) und (XY) gelegen sein. Wollen wir nun den Normalenschnitt bestimmen, der zu $O\underline{L}_1 = OS_1$ als Ausgangsrichtung gehört, so brauchen wir nur die Ebene senkrecht auf OS_1 einzutragen, welche durch den Äquatorkreis durch (001), b und $\bar{b}$ und mit S_1 als Pol in der Projektion dargestellt wird, ferner die Schnittgerade dieser Ebene mit derjenigen Achsenebene festzulegen, welche außer den schon benutzten Ebenen (XY) und (XZ) in Betracht kommt, also (YZ). Diese Schnittgerade wird in der Projektion durch den Schnittpunkt N_1 der Spur von (010) mit der Normalenebene b—(001)—$\bar{b}$ bestimmt; sie ist die zweite Diagonale des gesuchten rhombischen Normalenschnittes, der als Analogon zu dem ersten rhombischen Achsenschnitt $\mathfrak{A}_I$ hier als $\mathfrak{N}_1$ bezeichnet werden soll. Ganz wie der Schnitt $\mathfrak{A}_I$ durch die Zone $R_1 b\bar{b}$ bestimmt worden ist (s. Fig. 2), so kommt $\mathfrak{N}_1$ in dem Kreise $S_1 N_1 S_1'$ als Spur zum Ausdruck. Man beachte noch, daß der Pol (1) zu diesem Spurenkreise beinahe auf den Grundkreis zu liegen kommt; in Fig. 8 sind die Kreise, zu welchen die Punkte N_1, $\underline{N}_1$ usw. Pole sind, deren Analoga in Fig. 2 durch punktierte Zeichnung angedeutet waren und die zur Konstruktion der rhombischen Schnitte verwendet wurden, z. B. (010)—I—$\bar{b}$—(0$\bar{1}$0), nicht ausgezogen

worden, um die Fig. 8 nicht zu überladen und dadurch die Übersicht des Zusammenhanges der Normalenschnitte nicht zu stören.

Ganz entsprechend wollen wir nun den Fall behandeln, daß die Normale auf b in (XY), die im Punkte $\underline{S}_1$ aussticht, Ausgangsrichtung wird. Es ist alsdann der Äquatorkreis b—(100)—$\bar{b}$ zu $\underline{S}_1$ als Pol zum Schnitt zu bringen mit der Spur von (YZ), und die sich ergebenden Schnittpunkte $\underline{N}_1$ und $\underline{N}_1'$ geben alsdann in der Zone $\underline{N}_1\,\underline{S}_1\,\underline{N}_1'$ die Spur $\underline{\mathfrak{N}}_1$ des Falles 1 b) in obiger Übersicht an, ihr Pol ist $(\underline{1})$.

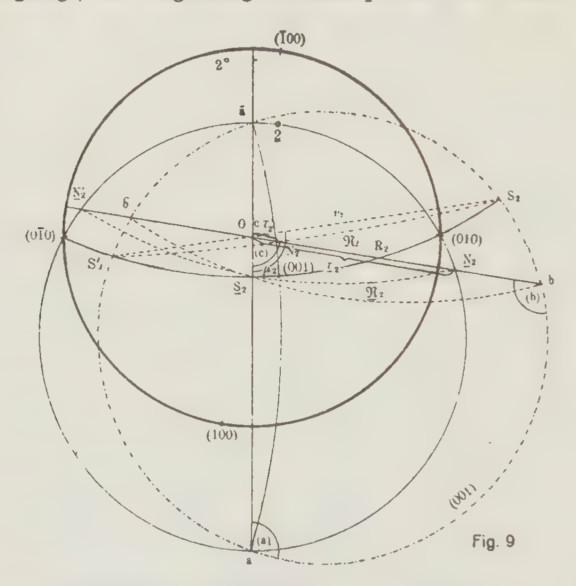
In Fig. 9 ist der zweite Fall behandelt, bei welchem die Ausgangsrichtungen senkrecht zu der $Z(a)$-Achse stehen sollen; wiederum sind zwei gesonderte Spezialfälle zu unterscheiden, indem die Richtung senkrecht zu



Rhombische Normalenschnitte ⊥ zur b-Achse

a einmal in (XZ) als erste Diagonale des gesuchten rhombischen Schnittes, das andere Mal in (YZ) gelegen ist. Betrachten wir zunächst den ersten Sonderfall, so erkennen wir ohne weiteres, daß dieser Richtung in (XZ) OS_2 in Fig. 5b entspricht, welche in Fig. 6a als $O\underline{L}_2$ zur Konstruktion des Achsenschnittes $\mathfrak{A}_{II}$ benutzt worden war. In Fig. 9 sind die Durchstoßungspunkte der Richtung OS_2 auf der Kugeloberfläche in der Projektion mit S_2 und S_2' bezeichnet; es kommt nun darauf an, wieder die zweite Diagonale des Schnittrhombus zu bestimmen, die also der Ebene senkrecht auf OS_2 angehört. Diese Ebene wird durch den Zonenkreis a—(001)—$\bar{a}$ bestimmt, und da über (001) und (010) in diesem bereits verfügt ist, kann als Achsenebene, in welcher die gesuchte Richtung liegen muß, nur noch diejenige parallel (100), d. h. (XY) in Frage kommen. Der Schnittpunkt

der Spur von (XY), die Gerade bc, und dem genannten Zonenkreise, der als N_2 bezeichnet worden ist, bestimmt die Richtung der zweiten Rhombusdiagonale; die Spur des zugehörigen rhombischen Normalenschnittes $\mathfrak{N}_2$ geht als Zonenkreis in der Projektion durch S_2, N_2 und S_2' (N_2' fällt aus der Zeichnung heraus) und hat seinen Pol im Punkte 2. Analog findet man die Ausgangsrichtung in $(YZ) \parallel (010)\, O\underline{S}_2$ in Fig. 6a ($= OL_2$ in Fig. 5b) eingetragen; der dieser entsprechende Durchstoßungspunkt auf der oberen Kugelhemisphäre der Projektion liegt in $\underline{S}_2$, zu dem als Pol der Äquatorkreis $(010)-\bar{a}-(0\bar{1}0)-a$ eingetragen ist, welcher die Spur von (XY) in dem Punkte $\underline{N}_2$ schneidet. $O\underline{N}_2$ ist also die zweite Diagonale des rhombischen Normalenschnittes $\underline{\mathfrak{N}}_2$; die Spur desselben ist durch den Zonenkreis $\underline{N}_2\, \underline{S}_2\, \underline{N}_2'$ festgelegt, der zugehörige Flächenpol ist der Punkt $\underline{2}$.

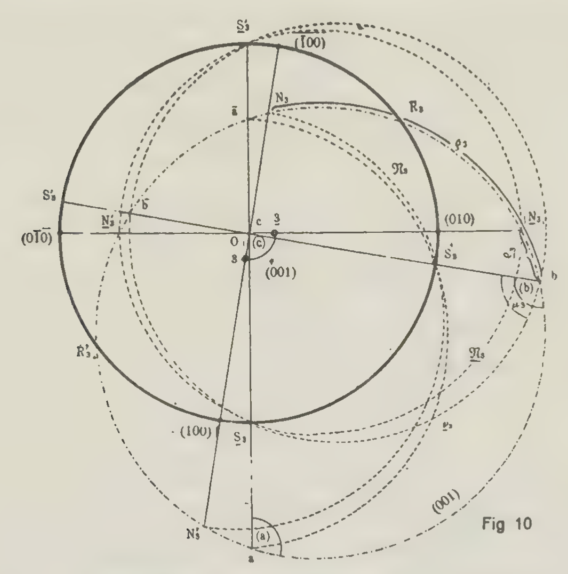


Rhombische Normalenschnitte ⊥ zur a-Achse

Endlich sei noch kurz auf den dritten Fall eingegangen, in welchem die auf der $Y(c)$-Achse senkrechten Richtungen in (XY) und (YZ) als erste Diagonale der gesuchten rhombischen Normalenschnitte zugrunde gelegt werden müssen. Die Bezeichnungen als OS_3 und $O\underline{S}_3$ für diese Richtungen sind in Fig. 10 dieselben wie in Fig. 6b und 7b. Die Punkte N_3 und $\underline{N}_3$, deren Bedeutung durchaus derjenigen der analog benannten Punkte in Fig. 8 und 9 gleicht, werden gefunden, indem man die Äquatorkreise zu S_3 und $\underline{S}_3$ als Polen, nämlich die Zonen $(100)-\underline{c}-(\bar{1}00)$ und $(010)-c-(0\bar{1}0)$, zum Schnitt bringt mit der Achsenebene (XZ); durch die Zonenkreise $N_3 S_3 N_3'$ und $\underline{N}_3 \underline{S}_3 \underline{N}_3'$ werden die Spuren der rhombischen Schnitte $\mathfrak{N}_3$ und $\underline{\mathfrak{N}}_3$ bestimmt, deren Pole in den Punkten 3 und $\underline{3}$ zu finden sind.

Die Berechnung der zur Orientierung der zweiten Rhombusdiagonalen notwendigen Winkelgrößen erfolgt am leichtesten mit Hilfe der in den stereographischen Projektionen Fig. 8—10 wiedergegebenen Beziehungen. In allen sechs Fällen finden wir ein sphärisches Dreieck, dessen eine Seite jeweils einen Orientierungswinkel gegen eine kristallographische Achse darstellt. Im einzelnen gestalten sich die Verhältnisse folgendermaßen:

1. Für den rhombischen Normalenschnitt $\mathfrak{N}_1$ finden wir in der Fig. 8 in der Spur von (YZ) den Orientierungswinkel der zweiten Rhombusdiagonalen $aN_1 = \sigma_1$; in dem sphärischen Dreieck aN_1S_1 finden wir σ_1 als eine Seite, den Winkel $N_1S_1 = 90^\circ$ als zweite Seite und endlich die Seite $\nu_1 = aS_1$. Der Winkel bei dem Eckpunkt a, der in Fig. 8 als μ_1



Rhombische Normalenschnitte ⊥ zur c-Achse

bezeichnet worden ist, kann leicht durch den Winkel $Oab = (a)$ ausgedrückt werden. Es ist nämlich $\mu_1 = 2R - (a)$; wir finden alsdann nach dem Cosinussatze

$$\cos\sigma_1 \cdot \cos\nu_1 = - \sin\sigma_1 \cdot \sin\nu_1 \cdot \cos(2R - (a)); \quad \text{ferner ist } \nu_1 = R - \gamma,$$

also $\cos\nu_1 = \sin\gamma$ und $\sin\nu_1 = \cos\gamma$; endlich ist $\cos(2R - (a)) = -\cos(a)$, also

$$\operatorname{ctg}\sigma_1 = + \operatorname{ctg}\gamma \cdot \cos(a).$$

In dem sphärischen Dreieck abc ist aber

$$\cos(a) = \frac{\cos\alpha - \cos\beta \cdot \cos\gamma}{\sin\beta \cdot \sin\gamma}$$

also

$$\operatorname{ctg}\sigma_1 = \frac{\cos\gamma}{\sin^2\gamma} \cdot \frac{\cos\alpha - \cos\beta \cdot \cos\gamma}{\sin\beta}. \tag{7}$$

2. In dem Falle des rhombischen Normalenschnittes $\underline{\mathfrak{N}}_1$ finden wir den Orientierungswinkel $\underline{\sigma}_1$ in dem sphärischen Dreieck $\underline{N}_1\underline{S}_1 a$ enthalten, und es ist wiederum $\underline{N}\underline{S}_1 = 90^\circ$. Nennen wir die Seite $a\underline{S}_1\underline{\nu}_1$ und den Winkel bei a im genannten Dreieck $(a)-\mu_1$, so ist offenbar nach dem Cosinussatze

$$\cos\sigma \cdot \cos\underline{\nu}_1 = \sin\underline{\sigma}_1 \cdot \sin\underline{\nu}_1 \cdot \cos((a)-\underline{\mu}_1),$$

also

$$\operatorname{ctg}\underline{\sigma}_1 = -\operatorname{tg}\underline{\nu}_1 \cdot \cos((a)-\underline{\mu}_1). \tag{8}$$

Der Winkel (a) ist durch den oben erwähnten Ausdruck bereits bestimmt; zur Ermittelung von $\underline{\nu}_1$ können wir auf das sphärische Dreieck $ab\underline{S}_1$ den Cosinussatz anwenden, weil $b\underline{S}_1 = 90^\circ$, $ab = \gamma$ und Winkel (b) bekannt ist. Es ist nämlich (b) im Dreieck abc bestimmt durch den Ausdruck

$$\cos(b) = \frac{\cos\beta - \cos\alpha \cdot \cos\gamma}{\sin\alpha \cdot \sin\gamma}.$$

Demnach ist

$$\cos\underline{\nu}_1 \cdot = \sin\gamma \cdot \cos(b) = \frac{\cos\beta - \cos\alpha \cdot \cos\gamma}{\sin\alpha}.$$

Ferner ist in demselben Dreieck $\underline{\mu}_1$ gegeben durch den Ausdruck

$$\cos\underline{\nu}_1 \cdot \cos\gamma = -\sin\underline{\nu}_1 \cdot \sin\gamma \cdot \cos\underline{\mu}_1,$$

$$\cos\underline{\mu}_1 = -\operatorname{ctg}\underline{\nu}_1 \cdot \operatorname{ctg}\gamma.$$

Aus $\underline{\nu}_1$, (a) und $\underline{\mu}_1$ ist $\underline{\sigma}_1$ nach der obigen Gleichung (8) unschwer zu berechnen.

3. Der rhombische Normalenschnitt $\mathfrak{N}_2$ ist in Fig. 9 durch den Orientierungswinkel der zweiten Diagonale gegen die $(c)Y$-Achse $ON_2 = \tau_2$ bestimmt; in dem sphärischen Dreieck ON_2S_2 ist $N_2S_2 = 90^\circ$, $OS_2 = \nu_2$ und der Winkel beim Punkte c gleich $\mu_2 - (c)$ gesetzt. Demnach ist

$$\cos\tau_2 \cdot \cos\nu_2 = -\sin\tau_2 \cdot \sin\nu_2 \cdot \cos(\mu_2 - (c)),$$

$$\operatorname{ctg}\tau_2 = -\operatorname{tg}\nu_2 \cdot \cos(\mu_2 - (c)). \tag{9}$$

In diesem Ausdruck ist der Winkel (c) gegeben durch die Beziehung

$$\cos(c) = \frac{\cos\gamma - \cos\alpha \cdot \cos\beta}{\sin\alpha \cdot \sin\beta};$$

im Dreieck OaS_2 ist die Seite $aS_2 = 90^\circ$, also

$$\cos\nu_2 = \sin\beta \cdot \cos(a) = \frac{\cos\alpha - \cos\beta \cdot \cos\gamma}{\sin\gamma}.$$

Dann ist

$$\cos\beta \cdot \cos\nu_2 = -\sin\beta \cdot \sin\nu_2 \cdot \cos\mu_2, \text{ und } \cos\mu_2 = -\operatorname{ctg}\nu_2 \cdot \operatorname{ctg}\beta.$$

4. In derselben Fig. 9 ist der Orientierungswinkel $\underline{\tau}_2$ des rhombischen Normalenschnittes $\mathfrak{N}_2$ gegeben in dem sphärischen Dreieck $O\underline{N}_2\underline{S}_2$, in welchem $\underline{N}_2\underline{S}_2 = 90^\circ$ ist, ferner $O\underline{S}_2 = \beta - R$ und der Winkel bei dem Eckpunkt $c = (c)$, der in Nr. 3 bereits bestimmt worden war. Es gilt also die Gleichung

$$\cos\underline{\tau}_2 \cdot \cos(\beta - R) = -\sin\underline{\tau}_2 \cdot \sin(\beta - R) \cdot \cos(c),$$

worin

$$\sin(\beta - R) = -\cos\beta \text{ und } \cos(\beta - R) = +\sin\beta$$

zu setzen ist. Es ergibt sich also

$$\operatorname{ctg}\tau_2 = +\operatorname{ctg}\beta \cdot \cos(c) = \frac{\cos\beta}{\sin^2\beta} \cdot \frac{\cos\gamma - \cos\alpha \cdot \cos\beta}{\sin\alpha}. \qquad (10)$$

5. Der rhombische Normalenschnitt $\mathfrak{N}_3$, dessen zweite Diagonale mit der b-Achse den Orientierungswinkel $(-\varrho_3)$ einschließt (s. Fig. 10), wird am besten in dem Dreieck bN_3S_3 berechnet. Es ist in diesem wieder $N_3S_3 = 90^\circ$, $bS_3 = \alpha - R$ und der Winkel bei dem Eckpunkt b gleich $2R - (b)$, also ist

$$\cos(-\varrho_3) \cdot \sin\alpha = +\sin(-\varrho_3) \cdot \cos\alpha \cdot \cos(b),$$

$$\operatorname{ctg}(-\varrho_3) = +\operatorname{ctg}\alpha \cdot \cos(b) = \frac{\cos\alpha}{\sin^2\alpha} \cdot \frac{\cos\beta - \cos\alpha \cdot \cos\gamma}{\sin\gamma}. \qquad (11)$$

6. Endlich bestimmen wir den Orientierungswinkel $(-\underline{\varrho}_3)$ des rhombischen Normalenschnittes $\underline{N}_3$ in dem sphärischen Dreieck $b\underline{N}_3\underline{S}_3$ durch den Ansatz

$$\cos(-\underline{\varrho}_3) \cdot \cos\underline{\nu}_3 = -\sin(-\underline{\varrho}_3) \cdot \sin\underline{\nu}_3 \cdot \cos(\underline{\mu}_3 + 2R - (b)),$$

wenn

$$\underline{\nu}_3 = \sphericalangle\, b\underline{S}_3 \text{ ist und } \underline{\mu}_3 = \sphericalangle\, \underline{S}_3 bc$$

sein soll. Es ist weiterhin

$$\cos(2R - [(b) - \underline{\mu}_3]) = -\cos((b) - \underline{\mu}_3);$$

ferner im Dreieck $Ob\underline{S}_3$ die Seite $O\underline{S}_3 = 90^\circ$, also

$$\cos\underline{\nu}_3 = \sin\alpha \cdot \cos(c) = \frac{\cos\gamma - \cos\alpha \cdot \cos\beta}{\sin\beta}.$$

Des weiteren ist

$$\cos\underline{\nu}_3 \cdot \cos\alpha = -\sin\nu_3 \cdot \sin\alpha \cdot \cos\underline{\mu}_3,$$

also

$$\cos\underline{\mu}_3 = -\operatorname{ctg}\underline{\nu}_3 \cdot \operatorname{ctg}\alpha.$$

Endlich erhält man

$$\operatorname{ctg}(-\underline{\varrho}_3) = +\operatorname{tg}\underline{\nu}_3 \cdot \cos((b) - \underline{\mu}_3). \qquad (12)$$

§ 4. Konstruktion der rhombischen Normalenschnitte.

Aus den stereographischen Projektionen der rhombischen Normalenschnitte in den Figuren 8—10 ergibt sich ein einfacher Zusammenhang derselben mit der Lage der rhombischen Achsenschnitte, welcher mit besonderem Vorteil bei der zeichnerischen Darstellung der ersteren mitbenutzt werden kann. Am Beispiel des Normalenschnittes $\underline{\mathfrak{N}}_1$, der am einfachsten triklinen Prisma 3. Art (parallel c) vorkommen kann (s. Fig. 11a), erkennen

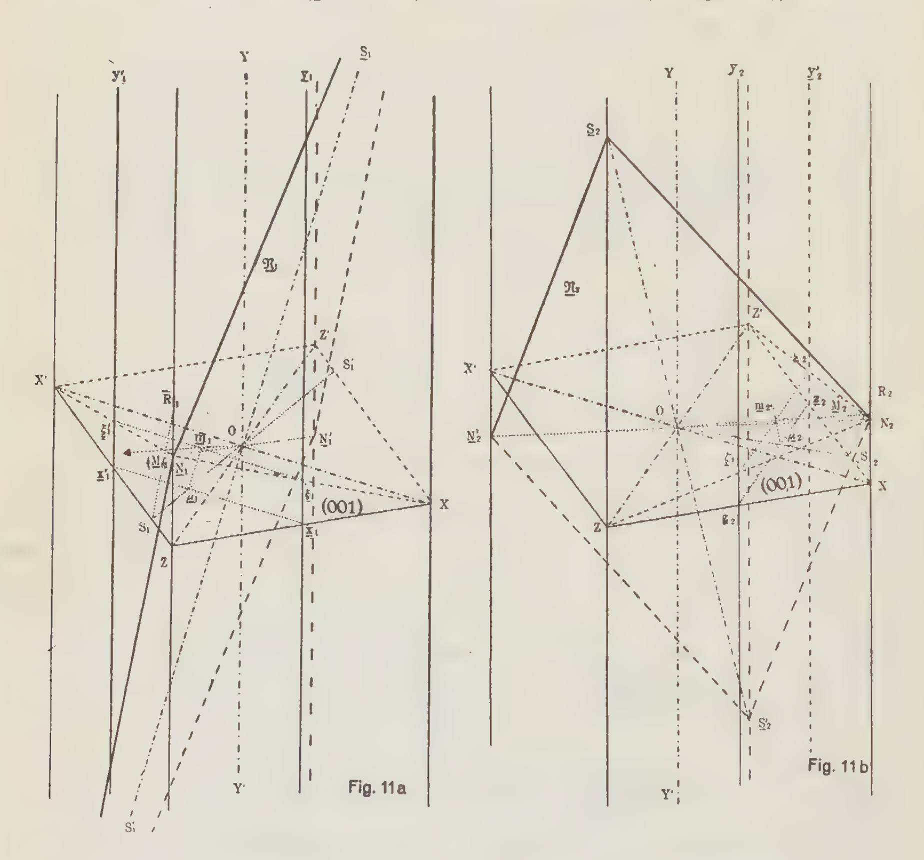


Fig. 11a Fig. 11b

wir, daß die zweite Diagonale dieses Schnittes, $O\underline{N}_1$, als Schnittgerade der Ebene (YZ) und der Ebene senkrecht zu $O\underline{S}_1$ bestimmt ist. Die zweite Diagonale des Achsenschnittes $\mathfrak{A}_I$ (s. oben) war in der Geraden OR_1 konstruiert worden; da die Ebene senkrecht zur c-Achse, die im Projektionsbilde durch den stark ausgezogenen Grundkreis dargestellt wird, auch die Richtung senkrecht zu der Ebene $b\underline{S}_1\underline{S}_1'$ enthalten muß, so ist mit Vorteil die Richtung $O\underline{M}_1 = O$ — (100) (vgl. Fig. 8) in jeder perspektivischen Zeichnung als Schnittgerade der Grundkreisebene mit der Ebene b — (100) — $\overline{b}$

zu konstruieren, indem wir noch die Ebene $\underline{S}_1$ — (100) — ($\bar{1}$00) mit einbeziehen, die bei der Konstruktion von $\mathfrak{A}_l$ bereits eine Rolle gespielt hat. Wir finden nämlich die Richtung O — (001) unter Berücksichtigung der perspektivischen Verkürzung ohne weiteres, brauchen dann nur noch ihren Schnittpunkt mit der Geraden $S_1 R_1$ aufzusuchen und haben dann z. B. auf der Seitenfläche (1$\bar{1}$0) des Prismas (Fig. 5a) den Durchstoßungspunkt $\underline{M}_1$ von O — (001) gefunden. Um $\underline{N}_1$ zu konstruieren, brauchen wir endlich wiederum nur den Durchstoßungspunkt von b auf der Projektionskugel mit dem so konstruierten Hilfspunkte $\underline{M}_1$ (auf der stereographischen Projektion naturgemäß mit dem Pol (100) identisch) durch einen Zonenkreis zu verbinden, so geht dieser durch die Zone der b-Achse im Punkte $\underline{N}_1$.

Der Gang der eigentlichen Konstruktion in der Zeichnung gestaltet sich alsdann folgendermaßen: In Fig. 11 sind dieselben Bezeichnungen wie in Fig. 5a beibehalten worden, um den innigen Zusammenhang mit dieser nochmals klarzumachen[1]). Die Richtung O — (100) wird perspektivisch in der Linie $O\underline{M}_1$ dargestellt. Es wird also nunmehr die Aufgabe zu lösen sein, die Schnittgerade der Ebene (YZ) parallel (010) mit der auf $O\underline{S}_1$ senkrechten Ebene zu bestimmen. In der letzteren ist uns ohne weiteres die b-Achse gegeben, welche in den Punkten X und X' die seitlichen Prismenkanten schneidet. Die Ebene senkrecht zu b ist uns durch die schon von früher her bekannte Folge der Punkte $R_1 S_1 R_1' S_1'$ gegeben; in ihr wird auch $O\underline{M}_1$ als Lot auf (XY) gelegen sein müssen, und wir finden so den Durchstoßungspunkt dieser Richtung durch die (1$\bar{1}$0)-Fläche im Punkte $\underline{M}_1$. Die Gerade $X'\underline{M}_1$ schneidet die vordere Prismenkante im Punkte $\underline{N}_1$, $O\underline{N}_1\underline{N}_1'$ ist also die zweite Diagonale von $\mathfrak{R}_1$.

Es wird unter Umständen nicht ganz leicht sein, den Durchstoßungspunkt $\underline{M}_1$ selbst zu konstruieren, besonders wenn etwa in besonderen Fällen die Richtung $R_1\underline{M}_1$ sehr schräg gegen die Seitenfläche der Prismengestalt hin verläuft. In solchen Fällen empfiehlt es sich wiederum ganz besonders, durch eine Parallelverschiebung der zu $O\underline{M}_1$ senkrechten Ebene Durchstoßungspunkte in zeichnerisch bequemerer Lage aufzusuchen, ganz ähnlich wie dies bereits bei den rhombischen Achsenschnitten geübt worden war. Wir wollen also im Falle von $\mathfrak{R}_1$ eine Parallelverschiebung von (100) in die Lage $\underline{x}_1\underline{y}_1\underline{x}_1'\underline{y}_1'$ vornehmen; den Durchstoßungspunkt $\underline{m}_1$ finden wir

---

1) Die Fig. 11 sowie die später besprochenen Figg. 12 und 13 unterscheiden sich von dem früher zeichnerisch durchgeführten Beispiel der Bestimmung der rhombischen Achsenschnitte (Figg. 5—7) durch andere Achsenwinkel sowie vor allem durch eine nach den Regeln der schiefen Parallelprojektion entworfene Darstellung. Dies war zur Erhöhung der Übersichtlichkeit unbedingt notwendig; die an Figg. 11—13 entwickelten Verhältnisse gleichen indessen qualitativ den in Figg. 8—10 in stereographischer Projektion entwickelten, besonders was den positiven oder den negativen Charakter der Orientierungswinkel anbelangt.

alsdann leicht als Schnittpunkt der Richtung $O\underline{M}_1$ mit der Parallelen zu $O\underline{S}_1$ durch denjenigen Punkt μ_1 auf OS_1 in der Ebene (XZ), welcher von der Schnittlinie der verschobenen Fläche mit (XZ) auf ihr bestimmt wird. Durch $\underline{m}_1$ brauchen wir alsdann wiederum nur die Parallele zu b zu ziehen, welche die Richtungen $\underline{x}_1 y_1$ und $\underline{x}_1' y_1$ in ξ_1 und ξ_1' schneiden wird. Die Geraden $X\xi_1$ und $X'\xi_1'$ treffen die vordere Prismenkante endlich in $\underline{N}_1$; analog findet man auf der Rückseite der perspektivischen Zeichnung $\underline{N}_1'$, und $\underline{S}_1 \underline{N}_1 \underline{S}_1' \underline{N}_1'$ stellt die gesuchte rhombische Schnittfigur $\underline{\mathfrak{N}}_1$ dar. Der Winkel $\underline{N}_1 OZ$ ist der oben berechnete Winkel σ_1.

An einem Prisma 3. Art (parallel der c-Achse) kann außer dem Normalenschnitt $\underline{\mathfrak{N}}_1$ noch derjenige vorkommen, bei welchem die Senkrechte

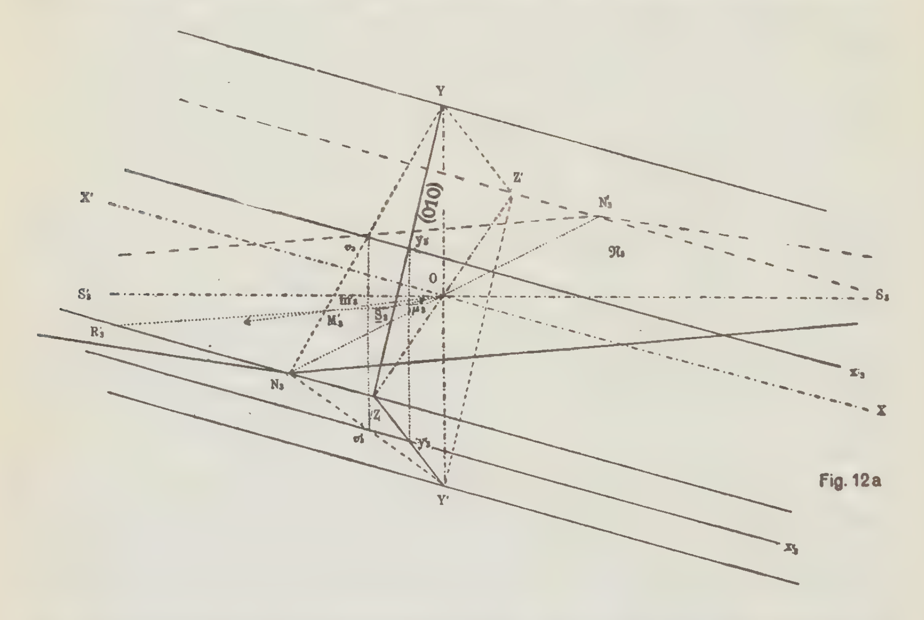


Fig. 12a

auf der a-Achse in der Achsenebene $(YZ) = (ac)\, O\underline{S}_2$ als Ausgangsrichtung und erste Diagonale des Schnittrhombus gelten muß (s. Fig. 11 b). Zur Konstruktion von $\underline{\mathfrak{N}}_2$ brauchen wir lediglich die oben besprochenen Verhältnisse auf diese Richtung zu übertragen; wir müssen also mit Hilfe der Ebene senkrecht zu a den rhombischen Achsenschnitt $\mathfrak{A}_{II}$ konstruieren, der uns die Lage des Punktes R_2 bestimmt. Man findet alsdann leicht den Durchstoßungspunkt $\underline{M}_2$ der Normalen zu der Achsenebene $(XZ)(O\underline{M}_2)$ als Schnittpunkt von $R_2 S_2$ und dieser Richtung. Verbindet man Z' mit $\underline{M}_2$, so schneidet die Gerade $Z'\underline{M}_2$ die vertikale Kante des Prismas durch X in $\underline{N}_2$; die Ebene von $\underline{\mathfrak{N}}_2$ ist bestimmt durch die Eckpunkte $\underline{S}_2$, N_2, $\underline{S}_2'$ und $\underline{N}_2'$ der rhombischen Schnittfigur. Außerdem ist in Fig. 11 b die entsprechende Konstruktion für eine Ebene $\underline{x}_2 \underline{x}_2' \underline{y}_2 \underline{y}_2'$ durchgeführt, welche

durch eine Parallelverschiebung aus (010) hervorgegangen ist; die Schnittlinie $\underline{z}_2\underline{z}_2'$ dieser Ebene mit der Achsenebene $(\dot{X}Z)$ trifft die Gerade OS_2 in $\underline{\mu}_2$. Zieht man alsdann durch μ_2 die Parallele zu $O\underline{S}_2$, so trifft diese wiederum in $\underline{m}_2$ die Richtung $O\underline{M}_2$, und wenn man durch $\underline{m}_2$ die Parallele zu a legt, so schneidet diese die Richtungen $\underline{z}_2\underline{y}_2$ und $\underline{z}_2'\underline{y}_2'$ in $\underline{\zeta}_2$ und $\underline{\zeta}_2'$. Die Geraden $Z\underline{\zeta}_2$ und $Z'\underline{\zeta}_2'$ schneiden die Vertikale durch $\overline{X}$ in dem Punkte $\underline{N}_2$. Der Winkel $\underline{N}_2OY$ ist der oben berechnete Winkel $\underline{\tau}_2$.

Betrachten wir nunmehr die Verhältnisse an einem Prisma 2. Art (parallel der $X(b)$-Achse) (s. Fig. 12a und b), so bemerken wir, daß nur die Senkrechte auf der $Y(c)$-Achse in (XY) und die Normale auf der $Z(a)$-Achse in (XZ) Ausgangsrichtungen und Diagonalen für rhombische

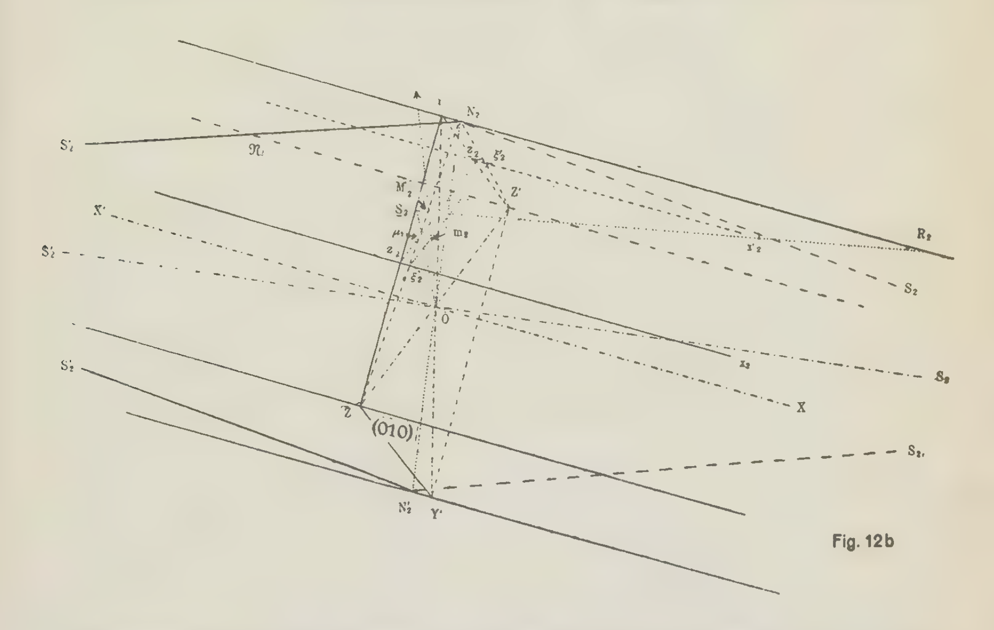


Fig. 12b

Normalenschnitte sein können. Im ersteren Falle hat man den Durchstoßungspunkt M_3' auf der Seitenfläche (101) des Prismas zu ermitteln, in dem die Normale auf (XY) austritt, bzw. den entsprechenden Punkt m_3' auf einer durch Parallelverschiebung aus (XY) hervorgegangenen Hilfsebene $x_3x_3'y_3y_3'$. Im zweiten Falle ist der Durchstoßungspunkt M_2 der Normalen auf (XZ) durch die Prismenfläche (101) zu bestimmen, bzw. der entsprechende Punkt m_2 durch eine zu (XZ) parallele Hilfsebene, die zur Konstruktion von N_2 herangezogen werden kann. In allen Beziehungen entsprechen die Konstruktionen der Normalenschnitte $\mathfrak{N}_3$ und $\mathfrak{N}_2$ vollkommen den bei dem Prisma 3. Art ausführlich besprochenen Verhältnissen; es ist im Sinne der Projektionen Fig. 9 und 10 in Fig. 12a der Winkel $XON_3 = \varrho_3$, in Fig. 12b der Winkel $YON_2 = \tau_2$.

Endlich ist in Fig. 13a und b dargestellt, wie die rhombischen Normalenschnitte $\mathfrak{N}_1$ und $\underline{\mathfrak{N}}_3$ in einem Prisma der 1. Art (parallel der a-Achse)

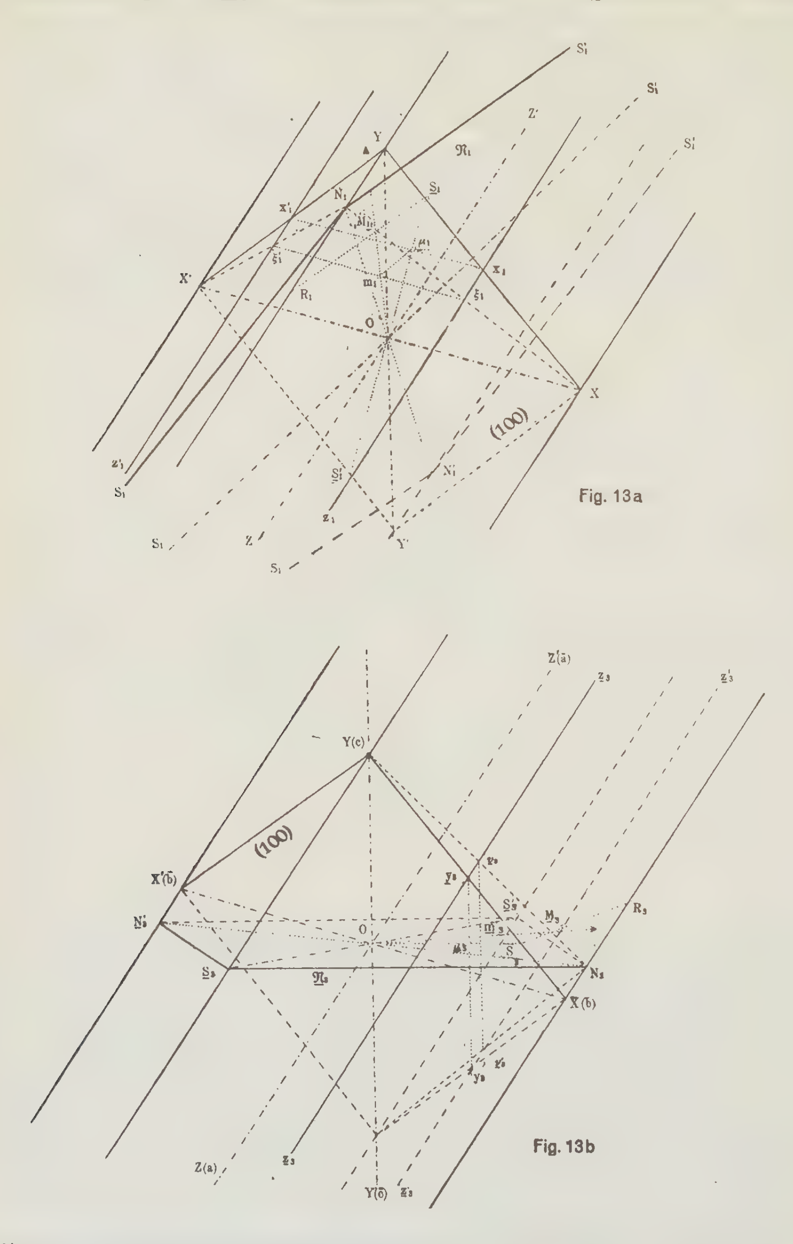


Fig. 13a

Fig. 13b

zu liegen kommen; im ersteren Falle ist die Normale auf b in (XZ) Ausgangsrichtung. Man hat alsdann den Durchstoßungspunkt M_1 der Normalen auf (XZ) durch die Prismenfläche (011) zu ermitteln; die Einzelheiten der

Hilfskonstruktionen unter Benutzung der parallel (XZ) gezeichneten Ebene $x_1 x_1' z_1 z_1'$ entsprechen wiederum durchaus den früher erörterten Umständen. Es ist der Winkel $ZON_1 = \sigma_1$ (vgl. Fig. 8). Analog findet man in dem Falle, daß die Senkrechte zur c-Achse in (YZ) Diagonale des gesuchten rhombischen Normalenschnittes $\underline{\mathfrak{N}}_3$ werden soll, den Durchstoßungspunkt $\underline{M}_3$ der Normalen auf (YZ) durch die Prismenfläche (011) oder den Punkt $\underline{m}_3$ auf der Hilfsebene $\underline{y}_3 \underline{y}_3' \underline{z}_3 \underline{z}_3'$ parallel der Achsenebene (YZ). Im Sinne der Projektion Fig. 10 ist der früher berechnete Winkel $\underline{\varrho}_3$ durch den Winkel $XO\underline{N}_3$ wiederum zeichnerisch gegeben.

Frankfurt a. M., im August 1920.

V. Kürzere Originalmitteilungen und Notizen.

1. K. Mieleitner (in München): **Über einige Mineralien vom Fuchsbau im Fichtelgebirge.** (Mit 4 Figuren im Text.)

Etwa 7 km westsüdwestlich von Wunsiedel liegt (2 km von Leupoldsdorf entfernt) die Waldabteilung Fuchsbau, in der es mehrere mächtige Granitbrüche gibt. Der Granit ist ein etwas lockerer, im übrigen normaler Schneeberggranit, wie ihn Gümbel (Geognost. Beschreib. d. Fichtelgebirges, Gotha 1879, S. 135) und nach ihm mehrere andere (z. B. W. Machert, Beiträge zur Kenntnis der Granite des Fichtelgeb., Diss. Erlangen, Berlin 1894; H. Oberembt, Der Gneiß v. Vordorf b. Wunsiedel u. seine Bezieh. z. d. umliegend. Granitmassiven, Diss. Erlangen 1905) beschrieben haben; er wird von Pegmatiten durchsetzt, die lange, meist sehr schmale Spalten bilden und eine Reihe von Mineralien bergen, die bisher noch wenig beachtet wurden. R. Schmidt (Tabell. Übersicht der Mineralien des Fichtelgeb., Bayreuth 1903) erwähnt ohne nähere Beschreibung Rauchquarz, Bergkristall (mit der Fläche $2P2$), Amethyst, Beryll, Kupferuranit und Schwefelkies. Bei wiederholten Besuchen der Brüche 1919 und 1920 konnte ich eine Anzahl von Mineralien selbst sammeln, andere erhielt ich von Herrn O. Gebhardt in Marktredwitz und namentlich gute Topase von Herrn Lehrer Leop. Baumann. Eine genauere Untersuchung ergab Folgendes: Als älteste Bildungen treten Orthoklas, Quarz, Albit und Zinnwaldit auf. Der Orthoklas bildet gute, zum Teil sehr große Kristalle mit den Flächen $P\{001\}$, $M\{010\}$, $T\{110\}$, $x\{\bar{1}01\}$, $y\{\bar{2}01\}$ und $o\{\bar{1}11\}$, wozu noch angedeutet $\{100\}$ kommen kann. Er ist rötlich, selten einfach, meist nach $\{010\}$ verzwillingt; manchmal herrscht $\{001\}$ vor, dann fehlt $\{\bar{1}01\}$. Auch Bavenoer Zwillinge treten auf. Der Quarz ist meist Rauchquarz oder eine farblose Schicht über älterem Rauchquarz fortgewachsen; er zeigt gleich groß $+R\{100\}$ und $-R\{22\bar{1}\}$, dazu bis 8 cm lang $\infty R\{2\bar{1}\bar{1}\}$, mit steilen, nicht bestimmbaren Rhomboedern kombiniert; selten ist $\frac{2P2}{4}\{4\bar{2}1\}$. Seine Oberfläche ist oft stark zerfressen. Kleinere Kristalle sind oft tafelig nach einer Prismenfläche; in einem Fall teilte sich ein unten einheitlicher Kristall oben derart, daß sechs tafelige Kristalle an den sechs Prismenseiten entstanden, die mit ihren Kanten verwachsen sind und einen Hohlraum einschließen. Wenn die Kristalle doppelendig ausgebildet sind, ist oben nur eine, unten dagegen ein Haufwerk kleiner Scheinpyramiden. Der Albit ist zum Teil mit Orthoklas verwachsen und überzieht diesen außerdem mit gesetzmäßig angeordneten Zwillingen nach der b-Axe; die kleinen, wasserklaren Kristalle zeigen $M\{010\}$, $P\{001\}$, $T\{1\bar{1}0\}$, $l\{110\}$, $z\{1\bar{3}0\}$, $f\{130\}$, $x\{10\bar{1}\}$, $y\{20\bar{1}\}$, $n\{0\bar{2}1\}$, $e\{021\}$, $o\{\bar{1}\bar{1}1\}$ und $v\{1\bar{1}1\}$. Die Prismen sind oft so kurz, daß sich $\{001\}$ und $\{\bar{1}01\}$ fast berühren. Der Zinnwaldit bildet meist etwas

radialstrahlige, pseudohexagonale Kristalle und ist am Rand von Limonit oder Pyrolusit bedeckt. Er ist oft älter als der Albit und in diesen eingewachsen oder von ihm bedeckt. Manchmal bildet den innersten Teil Biotit, dann folgt, scharf abgesetzt, eine Lage von Zinnwaldit oder Muskowit, der wiederum von Biotit eingeschlossen ist.

Auf diese normalen Bestandteile des Granites folgt Topas in Kristallen, die 2 bis 3 cm groß werden können; sie sind hellblau und äußerlich von denen des Waldsteingranites nicht zu unterscheiden. Die Ausbildung der Kristalle ist verschieden; am häufigsten ist der in Fig. 1 dargestellte Typ, wobei $l\{120\}$ und $y\{021\}$ stark vorherrschen; $c\{001\}$ und $M\{110\}$ sind ebenfalls ziemlich groß, $g\{130\}$, $u\{112\}$ und $i\{113\}$ meist sehr klein. Die Flächen sind oft undeutlich; diese Ausbildung besitzen namentlich die in Orthoklas ein- bzw. aufgewachsenen Kristalle. Ebenfalls häufig ist der Typ der Fig. 2 mit vorherrschend

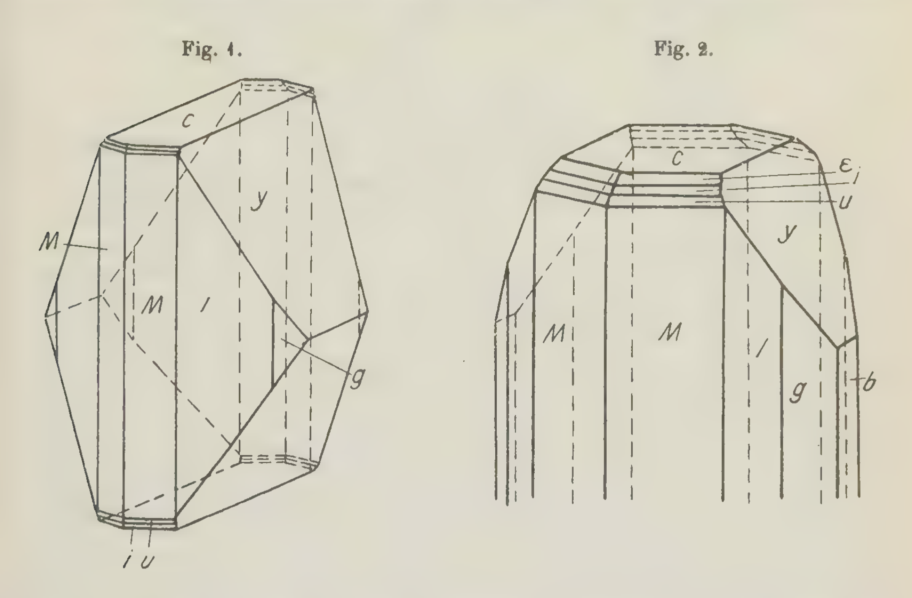


Fig. 1. Fig. 2.

$M\{110\}$, $l\{120\}$, $y\{021\}$, $c\{001\}$, kleineren $g\{130\}$ und $b\{010\}$ sowie den Pyramiden $u\{112\}$, $i\{113\}$ und $e\{114\}$, letzteres sehr schmal und selten; dazu können noch $o\{111\}$ und (sehr selten) $d\{101\}$ treten. Ein weiterer häufiger Typ ist in Fig. 3 dargestellt: außer $M\{110\}$, $l\{120\}$, $g\{130\}$, $b\{010\}$, $y\{021\}$ und $c\{001\}$ kommen noch $u\{112\}$, $i\{113\}$ und $x\{123\}$ vor und zwar auf der Vorderseite der Kristalle ziemlich groß; auch $o\{111\}$ kann noch dazutreten, ebenso $d\{101\}$. Die Rückseite wird dagegen nur von u und i gebildet und zwar mit ganz schmalen Flächen, während x, o und d ganz fehlen; dadurch entsteht ein ausgesprochen pseudomonokliner Habitus. Am flächenreichsten endlich sind die wie Fig. 4 entwickelten Kristalle, wo zu den Formen M, l, g, b, y und c ziemlich groß o, u, i und x treten, dazu klein $v\{122\}$ sowie das seltene $h\{103\}$ nebst dem manchmal fehlenden $d\{101\}$. Die Ausbildung dieser Kristalle ist sehr regelmäßig. Insgesamt wurden also beobachtet: $M\{110\}$, $l\{120\}$, $g\{130\}$, $b\{010\}$, $y\{021\}$, $c\{001\}$, $d\{101\}$, $h\{103\}$, $o\{111\}$, $u\{112\}$, $c\{113\}$, $e\{114\}$, $x\{123\}$, $v\{122\}$ auf Grund folgender Messungen:

Fig. 3.

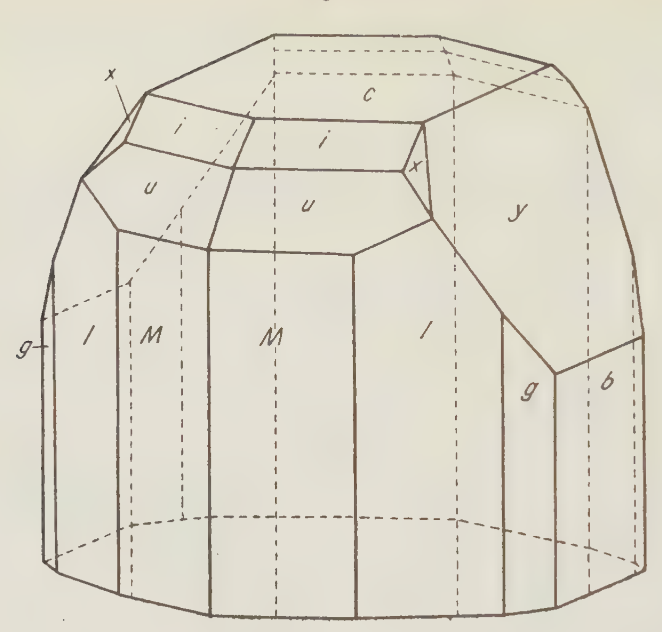
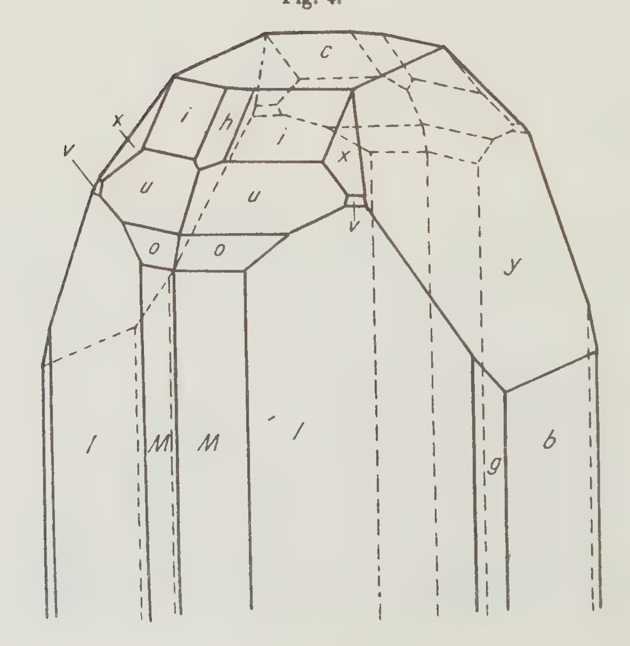


Fig. 4.



	berechnet nach Kokscharoff:	beobachtet:
$M:M = (110):(1\bar{1}0)$	$= 55^\circ 43'$	$55^\circ 40'$
$l:M = (120):(110)$	$= 18 \; 19$	$18 \; 45$
$g:M = (130):(120)$	$= 29 \; 49\frac{1}{2}$	$29 \; 53$
$y:c = (021):(001)$	$= 62 \; 20\frac{1}{2}$	$62 \; 17$
$d:c = (101):(001)$	$= 61 \; 1$	$61 \; 20$
$h:c = (103):(001)$	$= 31 \; 2$	$31 \; 6$
$o:o = (111):(1\bar{1}1)$	$= 49 \; 38$	$49 \; 44$
$o:c = (111):(001)$	$= 63 \; 54$	$64 \; 1$
$u:u = (112):(1\bar{1}2)$	$= 39 \; 00$	$39 \; 10$
$u:c = (112):(001)$	$= 45 \; 35$	$45 \; 40$
$i:i = (113):(1\bar{1}3)$	$= 30 \; 29$	$30 \; 33$
$i:c = (113):(001)$	$= 34 \; 14$	$34 \; 15$
$e:e = (114):(1\bar{1}4)$	$= 24 \; 32$	25 etwa
$e:c = (114):(001)$	$= 27 \; 2$	$27 \; 12$
$x:i = (123):(113)$	$= 13 \; 21$	$13 \; 1$
$x:u = (123):(112)$	$= 13 \; 33$	$13 \; 36$
$v:x = (122):(123)$	$= 11 \; 30\frac{1}{2}$	$11 \; 48$
$v:u = (122):(112)$	$= 15 \; 48\frac{1}{2}$	$15 \; 51$

Ziemlich reichlich ist ferner Turmalin vorhanden in schwarzen, stengeligen Kristallen, aber ohne Endflächen.

Eine jüngere Bildung ist der Apatit, der grüne Kristalle bildet und zwar meist sehr einfache, prismatische mit $\{0001\}$, $\{10\bar{1}0\}$ und $\{11\bar{2}0\}$, wobei ein deutlicher zonarer Aufbau auf $\{0001\}$ erkennbar ist. Doch gibt es daneben auch prachtvolle Kristalle, tafelig nach $\{0001\}$, wie sie K. Walter vom Epprechtstein beschrieb (Neues Jahrb. f. Min. usw., Beil. Bd. XXIII, S. 598 ff., genau wie Taf. XVII, Fig. 2 daselbst) mit $\{0001\}$, $\{10\bar{1}0\}$, $\{11\bar{2}0\}$, $\{11\bar{2}1\}$, $\{21\bar{3}1\}$, $\{10\bar{1}2\}$ und $\{10\bar{1}1\}$, wozu noch einmal ganz schmal das bisher anscheinend nicht beobachtete $\{10\bar{1}5\}$ trat; berechnet wurde $\{10\bar{1}5\}:\{0001\} = 5^\circ 59'$, gemessen $5^\circ 23'$. Andere Prismen und Pyramiden sind nur als Vizinalflächen zu bezeichnen. Als häufiger Überzug auf allen genannten Mineralien tritt Gilbertit auf in den charakteristischen kleinblättrigen Aggregaten, sowie ein Manganmineral, das man als Pyrolusit bezeichnen darf; es ist das gleiche Mineral, das am Epprechtstein Lithiophorit genannt wird. Da der Pyrolusit die Fähigkeit besitzt aus zirkulierenden Lösungen gewisse Bestandteile, so auch Lithium, zu adsorbieren, bei der Zersetzung des Lithiumglimmers aber Lithium frei wird, so ist dadurch die Möglichkeit gegeben, daß der in derartigen Drusen auftretende Pyrolusit dasselbe adsorbiert und deshalb bei der Analyse einen geringen Lithiumgehalt liefert, der eben den Lithiophorit charakterisiert. Als ganz vereinzelte Bildung tritt endlich manchmal etwas Limonit auf, ein Verwitterungsprodukt des oben erwähnten Biotits.

Der Granit vom Fuchsbau ist von häufigen, ganz schmalen Spalten durchzogen, die mit den Pegmatiten in keinem nachweisbaren Zusammenhang stehen. Auf diesen Spalten kommt als interessante Bildung Kupferuranglimmer vor, der von G. Günther, (Radioaktive Erscheinungen im Fichtelgebirge usw., Kulmbach 1914, S. 29 ff.) und F. Henrich (Journal f. prakt. Chemie **96**, 1917, S. 77) genauer beschrieben wurde. Er bildet zum Teil lose, gute Kristalle von fast 1 qcm Größe und einigen Millimetern Dicke, zum Teil in Gestalt sehr feiner Blättchen einen Beschlag auf Granit; in letzterer Form liegt wohl meist Kalk-

uranit vor, wenigstens der hellen Farbe nach zu schließen. Dieselben Thermalwässer, die den Uranit brachten, wirkten auch zerstörend auf den Granit ein und dabei entstand ein merkwürdiges, rotes Mineral, das bisher nur hier so beobachtet wurde. Es bildet mehr oder weniger hellrote Beschläge auf dem Granit und verliert an der Luft rasch seine schöne Farbe, die in ein ziemlich helles Braun übergeht. Physikalisch gleicht es ganz dem Kaolinit, mit dem es wohl identisch sein dürfte. Eine vorläufige chemische Untersuchung durch Herrn Prof. F. Henrich in Erlangen (das genauere Ergebnis wird noch veröffentlicht werden) ergab, daß es zum weitaus größten Teil aus Aluminiumoxyd und Kieselsäure besteht, also auch chemisch dem Kaolin gleicht; in geringer Menge wurden noch Mangan und (noch weniger) Eisen nachgewiesen. Die rote Farbe ist vielleicht auf den geringen Mangangehalt zurückzuführen (möglicherweise liegt dreiwertiges Mangan vor, wofür auch die Vergänglichkeit der Farbe spricht), vielleicht aber auf radioaktive Einflüsse, obschon das Mineral selbst nach F. Henrich absolut nicht radioaktiv ist. Mit den Pegmatitmineralien zusammen kommt übrigens der Uranit nur recht spärlich vor in Gestalt kleiner Blättchen, besonders auf Rauchquarz; die Hauptmasse sowie das rote Mineral sind jüngere Bildungen auf Spalten, die aber gleichwohl bald nach der Pegmatitbildung entstanden, vielleicht als Abklingen der vulkanischen Tätigkeit, da bereits in den zahlreichen Aplitgängen, die den Granit durchsetzen, deutlich ein regelmäßiges Auftreten von Uranglimmer festzustellen ist.

München, Mineralogische Sammlung des Staates.

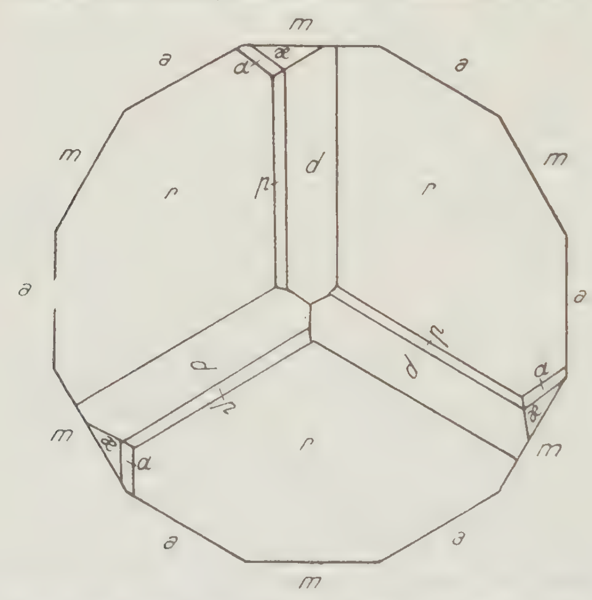
2. K. Mieleitner (in München): **Über einige Mineralien von der Gregnitz im Fichtelgebirge.** (Mit 1 Figur im Text.)

Unweit der Ortschaft Nagel im Fichtelgebirge, etwa 9 km Luftlinie südwestlich von Wunsiedel, liegt an dem Flüßchen Gregnitz ein Granitbruch, der, wie so viele Granite des Fichtelgebirges, von Pegmatitgängen durchzogen ist. Der Granit besteht makroskopisch aus sehr hellem, fast weißem Quarz, Biotit und Muskowit. Ein schwach gelblicher Ton an vielen Stellen ist auf eine leichte Bedeckung namentlich des Orthoklas mit Eisenhydroxyd zurückzuführen, das aus dem verwitternden Biotit stammt. Der Orthoklas bildet auch größere, stets frische und nach $\{010\}$ verzwillingte Individuen. Der normalkörnige Granit geht sehr plötzlich in ein Aggregat großer Kristalle über, die ihrerseits Drusen von langgezogener, spaltenförmiger Gestalt ausfüllen. Über die Mineralien dieser Drusen ist nicht viel bekannt; K. Oebbeke beschrieb (diese Zeitschr. **22**, 274) einen Topas, der offenbar aus diesen Brüchen stammt, und Alb. Schmidt erwähnt (Tabellar. Übersicht der Mineralien des Fichtelgebirges u. d. Steinwaldes, Bayreuth 1903) Orthoklas in einfachen Kristallen und Karlsbader Zwillingen, Oligoklas in sehr schönen Kristallen, Mikroklin, Rauchquarz, Muskowit (Onkosin), Beryll, Fluorit, Turmalin, Gilbertit und Kupferuranit. Bei einem Besuch der Brüche im Jahre 1919 konnte ich einige Drusen mit folgenden Mineralien finden: Orthoklas in hellgelben oder rötlichen, bis 6 cm großen Kristallen; sie zeigten die Flächen $P\{001\}$, $M\{010\}$, $T\{110\}$, $x\{10\bar{1}\}$ und $y\{20\bar{1}\}$. Einfache Kristalle sind selten, meist sind es Karlsbader Zwillinge, die allerdings einfachen Kristallen oft äußerst gleichen und nur durch den verschiedenen Glanz auf $\{001\}$ bzw. $\{20\bar{1}\}$ als Zwillinge erkennbar sind. y ist stets sehr klein, vielfach auch x. Der Quarz ist stets braun gefärbt (Rauchquarz) und zwar läßt sich meist erkennen, daß eine hellere Schicht über dunkleren Kristallen weitergewachsen ist; er zeigt

$+R\{100\}$, $-R\{22\bar{1}\}$ und $\infty R\{2\bar{1}\bar{1}\}$, letzteres gestreift. Die größeren, bis 5 cm langen Kristalle sind prismatisch und regelmäßig ausgebildet, die kleineren oft tafelförmig durch das Vorherrschen von zwei parallelen Prismenflächen. Der Glimmer ist Muskowit und tritt an Menge stark zurück; er bildet meist pyramidenförmige Aggregate. Ziemlich reichlich ist Albit vorhanden, der namentlich auf Orthoklas gesetzmäßig orientiert weitergewachsen ist. An den kleinen, stets nach dem Albitgesetz verzwillingten, wasserklaren Kristallen sind feststellbar: $M\{010\}$, $P\{001\}$, $T\{1\bar{1}0\}$, $l\{110\}$, $z\{1\bar{3}0\}$, $f\{130\}$, $x\{10\bar{1}\}$ und $y\{20\bar{1}\}$, wozu gelegentlich noch $o\{11\bar{1}\}$ und $v\{1\bar{1}1\}$ kommen. Als jüngste Bildung tritt dazu Gilbertit, der die genannten Mineralien mit seinen kleinen, pyramidenartig aufgebauten Aggregaten überzieht. Zu diesen stets vorhandenen Mineralien kommen noch: Fluorit, Würfel von etwa 1 cm Kantenlänge, ohne andere Flächen; meist ist er dunkelviolett gefärbt, manchmal aber auch heller bis zu farblos. Seine Flächen sind oft stark angeätzt. Ferner Apatit, der vor einigen Jahren in prächtigen, grünen Kristallen vorkam; einige wenige, die ich noch zu Gesicht bekam, zeigten $\{0001\}$, $\{10\bar{1}0\}$ und $\{10\bar{1}1\}$, ebenso ein paar kleine, hellviolette Kristalle ebendaher, die den bekannten von Ehrenfriedersdorf in Sachsen sehr ähnlich sind. Sie sind eine der jüngsten Bildungen und doppelendig ausgebildet. Dann Kalkuranit, der in kleinen Blättchen und Aggregaten auf den älteren Mineralien, namentlich Orthoklas, aufgewachsen ist. Am interessantesten sind aber zwei Stufen, die (wie auch die violetten Apatite) Herr Lehrer Leopold Baumann der Münchener Sammlung überließ und auf denen sich Phenakit fand. Er bildet bis 6 mm lange, fast 2 mm dicke prismatische Kristalle; sie sind farblos und durchsichtig und zeigen die in der Kopfprojektion Fig. 1 dargestellte Kombination. In der Prismenzone sind alle 12 Flächen von $m\{2\bar{1}\bar{1}\}$ und $a\{10\bar{1}\}$ ziemlich gleich groß ausgebildet; von den Endflächen ist immer eine d-Fläche groß, ebenso die dahinterliegende x-Fläche, dann ziemlich breit auch die anschließenden Flächen von p und o sowie die beiden begrenzenden r-Flächen. Von den übrigen Flächen ist nur die dritte r-Fläche gut ausgebildet, während je zwei der Flächen von d, p, x und o meist nur schlecht und kaum meßbar sind. Die Ausbildung war bei den untersuchten Kristallen stets die gleiche und ist dadurch von Interesse, daß die Hemiedrie infolge des Fehlens der sonst am Phenakit vielfach auftretenden Gegenformen zu p, x und o sehr gut zu erkennen ist. Bestimmt wurden folgende Formen: $m = \{10\bar{1}0\} = \{2\bar{1}\bar{1}\} = \infty R$; $a = \{11\bar{2}0\} = \{10\bar{1}\} = \infty P2$; $r = \{10\bar{1}1\} = \{100\} = R$; $p = \{11\bar{2}3\} = \{201\} = \frac{2}{3}P2$; $d = \{01\bar{1}2\} = \{110\} = -\frac{1}{2}R$; $x = \{12\bar{3}2\} = \{21\bar{1}\} = -\frac{1}{2}R3$; $o = \{22\bar{4}3\} = \{31\bar{1}\} = \frac{4}{3}P2$ und zwar durch folgende Messungen:

	berechnet nach Kokscharoff:	beobachtet:
$m:r$	$= 58^\circ 18'$	$58^\circ 20\frac{1}{2}'$
$r:p$	$= 20\ \ 4$	$19\ \ 50$
$a:r$	$= 52\ \ 39$	$52\ \ 36$
$x:r$	$= 27\ \ 43$	$27\ \ 57$
$m:r$	$= 90\ \ 00$	$90\ \ 00 = (\bar{1}2\bar{1}0):(10\bar{1}1)$
$r:d$	$= 58\ \ 14$	$58\ \ 00 = (10\bar{1}1):(\bar{1}011)$
$r:r$	$= 63\ \ 24$	$63\ \ 21$
$o:r$	$= 19\ \ 18$	$19\ \ 26$

Auf den beiden mir vorliegenden Stücken bildet der Phenakit sehr zahlreiche Kristalle der beschriebenen Art als jüngste Bildung auf Feldspat; zuerst kommt fleischroter Orthoklas, Karlsbader Zwillinge mit den Formen P, M, T und x; darüber ist Albit sehr reichlich fortgewachsen und auf diesem sitzt der Phenakit. Auf dem Albit ist auch etwas Zinnwaldit, der sonst an keinem Stück beobachtet wurde, ein wenig tafeliger, verzerrter Quarz in sehr kleinen Kristallen sowie, jünger als der Phenakit, etwas Gilbertit. An einem weiteren Stück ist gemeiner Beryll vorhanden, nur derb, mit der gewöhnlichen grünlichgelben Farbe und deutlicher Spaltbarkeit nach der Basis; er enthält kleine, tafelige Einschlüsse eines schwarzen Minerals, das dem Aussehen nach Niobit ist, aber nicht sicher bestimmt werden konnte. Der Beryll ist etwa gleichalterig mit Orthoklas und Quarz, älter als der Phenakit und hat wahrscheinlich



durch Zersetzung das Material zur Bildung desselben gegeben. Diese Zersetzung fand vermutlich schon sehr früh statt, durch Thermalwässer, die als jüngere Erzeugnisse der gleichen Eruption zu gelten haben, die auch den Pegmatit brachte. Der Phenakit wurde hier zum erstenmal im Fichtelgebirge beobachtet, während bisher an Berylliummineralien nur Beryll (nach A. Schmidt, a. a. O. auch vom Fuchsbau, siehe vorhergehende Notiz), Herderit und Euklas beschrieben sind, letztere beide namentlich von V. Dürrfeld (diese Zeitschr. **56**, 3 ff. u. **58**, **236**) aus dem Waldsteingranit. Die von K. Oebbeke bzw. A. Schmidt (s. o.) noch beobachteten Mineralien Topas, Oligoklas, Mikroklin und Turmalin konnte ich an den wenigen mir vorliegenden Stufen nicht auffinden.

München, Mineralogische Sammlung des Staates.

3. Leonhard Weber (in München): **Auslöschungsrichtungen und Winkel der optischen Achsen monokliner Kristalle.** (Mit 6 Figuren im Text.)

In seiner Arbeit über die »graphische Ableitung der beiden optischen Achsen .....« hat A. Johnsen (C. Bl. **1919**. 321—325) nur den triklinen,

also allgemeinen Fall behandelt und wegen der Vereinfachungen, die sich bei monoklinen (und rhombischen) Kristallen ergeben, auf die von Liebisch abgeleiteten Gleichungen (N. Jahrb. f. Min. 1886. I. 162) verwiesen. Diesen letztern zufolge sind bei monoklinen Kristallen zur eindeutigen Ermittlung des optischen Achsenwinkels die Auslöschungsrichtungen auf zwei bzw. drei Flächen zu bestimmen, je nachdem die optische Achsenebene zu $\{010\}$ parallel oder senkrecht ist. Ob sie übrigens in einem gegebenen Kristall die eine oder andere Lage habe, ist natürlich vorgängig festzustellen.

Dem gegenüber will ich zeigen, daß bei monoklinen Kristallen die Auslöschungsrichtungen zweier nicht zu speziell gelegener Flächen[1]) sowohl die Lage der Achsenebene als auch die Größe des Achsenwinkels eindeutig bestimmen. Zu dem Zweck beweise ich vorerst den Hilfssatz: Entsprechend dem Umstand, ob die Achsenebene mit $\{010\}$ zusammenfällt oder darauf senkrecht steht, liegen von den vier Geraden G_i' und G_i'' $(i = 1,2)$, in welchen die Symmetrieebene von den Schwingungsebenen S_i' und S_i'' zweier Flächen N_i geschnitten wird, G_2' und G_2'' entweder beide zugleich im nämlichen von G_1' und G_1'' gebildeten Winkel, oder aber die eine im spitzen, die andere im stumpfen Winkel G_1', G_1''.

Der Beweis dieses Satzes beruht einerseits auf der bekannten Tatsache, daß die Schwingungsebenen S' und S'' einer Platte »die Winkel der beiden durch Plattennormale und je eine der optischen Achsen gelegten Ebenen T' und T''« halbieren und stützt sich anderseits auf die Grundlehren der projektiven Geometrie, wonach das Büschel $(T'T''S'S'')$ der vier genannten Ebenen harmonisch ist und von einer beliebigen seiner Achse nicht parallelen Geraden in einer harmonischen Punktgruppe $(A_1A_2P'P'')$ geschnitten wird. Seien nun die optischen Achsen in $\{010\}$ gelegen und seien $(T_i'T_i''S_i'S_i'')$ $(i = 1,2)$ die in Frage kommenden harmonischen Büschel, so wird jede beliebige der Ebene (010) angehörende und nicht durch den Mittelpunkt gehende Gerade von T_i' und T_i'' in dem einen Punktpaar (A_1, A_2), von S_i' und S_i'' aber in zwei Punktpaaren (P_i', P_i'') geschnitten. Bezogen auf einen beliebigen Punkt dieser Geraden als Ursprung, können die Abszissen von A_1 und A_2 allgemein mit a_1 bzw. a_2 bezeichnet werden, und für die Abszissen der Punkte P_i' und P_i'' erhält man durch einfache Rechnung $(a_1 < x_i' < a_2)$

$$x_i' = \frac{a_1 + a_2\lambda_i}{1 + \lambda_i} \qquad x_i'' = \frac{a_1 - a_2\lambda_i}{1 - \lambda_i},$$

falls λ_i eine beliebige positive Zahl bedeutet. Nun ist das Doppelverhältnis der Punkte $P_1'P_1''P_2'P_2''$ zu bilden und auf das Vorzeichen zu prüfen. Man bekommt:

$$(P_1'P_1''P_2'P_2'') \equiv \frac{\overrightarrow{P_2'P_1'}}{\overrightarrow{P_2'P_1''}} : \frac{\overrightarrow{P_2''P_1'}}{\overrightarrow{P_2''P_1''}} \equiv \frac{x_1' - x_2'}{x_1'' - x_2'} : \frac{x_1' - x_2''}{x_1'' - x_2''} = \left(\frac{\lambda_1 - \lambda_2}{\lambda_1 + \lambda_2}\right)^2.$$

Dieser Ausdruck ist wegen der gemachten Voraussetzungen endlich und positiv und besagt daher, daß die Punkte P_2' und P_2'' beide entweder im Innern oder Äußern von P_1', P_1'' liegen. Stellt man sich die Gerade im Unendlichen geschlossen vor, so gibt es folglich immer einen und nur einen Weg, auf dem man von P_1' nach P_1'' gelangen kann, ohne einen Punkt P_2 überschreiten zu müssen.

---

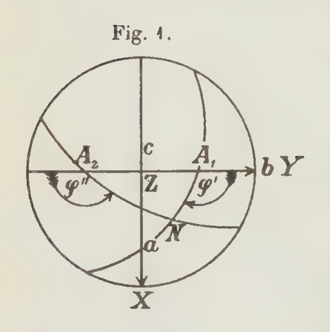
1) Die der Orthoachse parallelen Flächen sind natürlich zum vornherein ausgeschlossen.

Um den Hilfssatz für den anderen Fall zu beweisen, nehme ich ein rechtwinkliges xyz-System an, dessen y-Achse mit der Orthoachse des monoklinen Kristalls zusammenfalle, und dessen yz-Ebene die optischen Achsen enthalte. Die kristallographische Orientierung dieser Achsenebene ist natürlich unbekannt. Die optischen Achsen selber liegen links und rechts von z in einem Winkelabstand Ω. Je nachdem Ω kleiner oder größer wie 45° ist, hat man horizontale oder gekreuzte Dispersion um die erste Mittellinie.

Es bestehen nun die Gleichungen:

$$T_i' \equiv x \cos\varphi_i' - y \cos\Omega \sin\varphi_i' + z \sin\Omega \sin\varphi_i' = 0.$$
$$T_i'' \equiv x \cos\varphi_i'' + y \cos\Omega \sin\varphi_i'' + z \sin\Omega \sin\varphi_i'' = 0.$$

Fig. 1.



Bedeutung und Vorzeichen von φ_i sind aus der beistehenden Fig. 1 ersichtlich, worin A_1 und A_2 die beiden optischen Achsen und N eine bestimmte Flächennormale bezeichnen.

Da die Gleichungen $T_i' = 0$ und $T_i'' = 0$ bereits die Normalform haben, erhält man für die Schwingungsebenen unmittelbar die Gleichungen:

$$S_i' \equiv (\cos\varphi_i' - \cos\varphi_i'')x - \cos\Omega(\sin\varphi_i' + \sin\varphi_i'')y + \sin\Omega(\sin\varphi_i' - \sin\varphi_i'')z = 0.$$
$$S_i'' \equiv (\cos\varphi_i' + \cos\varphi_i'')x - \cos\Omega(\sin\varphi_i' - \sin\varphi_i'')y + \sin\Omega(\sin\varphi_i' + \sin\varphi_i'')z = 0.$$

Durch Nullsetzung von y ergeben sich die Gleichungen der im Satz genannten vier Geraden G_i' und G_i''. Soll der Satz auch für diesen zweiten Fall richtig sein, so muß ihr Doppelverhältnis einen negativen Wert haben. Wie aber bereits gesagt, ist das Doppelverhältnis von vier Strahlen eines Büschels gleich dem Doppelverhältnis der vier Punkte, in welchen die Strahlen von einer beliebigen, nicht dem Büschel angehörenden Geraden geschnitten werden. Ich darf darum ohne Beeinträchtigung der Allgemeinheit in den letzten Gleichungen neben $y = 0$ auch $z = 1 : \sin\Omega$ setzen und das Doppelverhältnis der vier Punkte $(P_1'P_1''P_2'P_2'')$ bestimmen. Die Abszissenwerte dieser Punkte sind gegeben durch

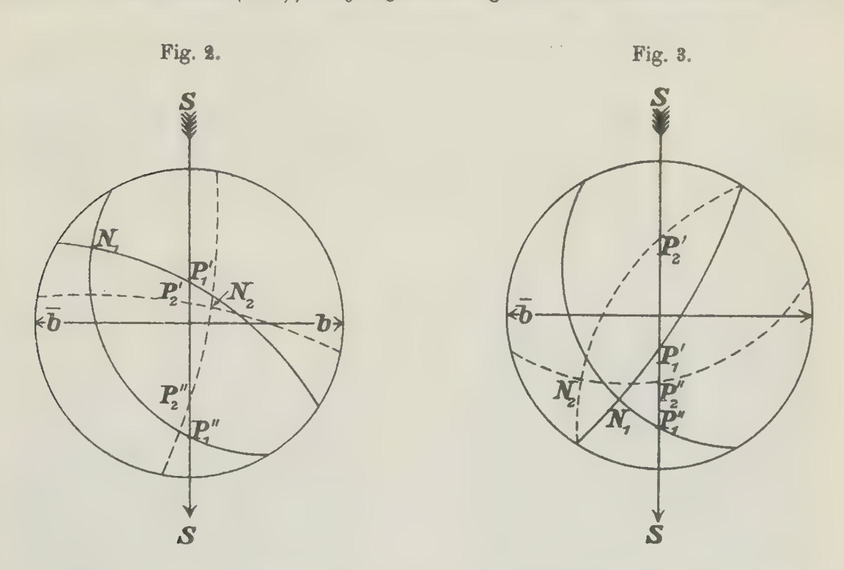
$$x_i' \equiv -\frac{\sin\varphi_i' - \sin\varphi_i''}{\cos\varphi_i' - \cos\varphi_i''} = \operatorname{cotg}\frac{\varphi_i' + \varphi_i''}{2} \equiv \operatorname{cotg}\alpha_i.$$
$$x_i'' \equiv -\frac{\sin\varphi_i' + \sin\varphi_i''}{\cos\varphi_i' + \cos\varphi_i''} \equiv -\operatorname{tg}\frac{\varphi_i' + \varphi_i''}{2} \equiv -\operatorname{tg}\alpha_i.$$

Es kommt damit

$$(P_1'P_1''P_2'P_2'') \equiv \frac{\overrightarrow{P_2'P_1'}}{\overrightarrow{P_2'P_1''}} : \frac{\overrightarrow{P_2''P_1'}}{\overrightarrow{P_2''P_1''}} = \frac{\operatorname{cotg}\alpha_1 - \operatorname{cotg}\alpha_2}{-\operatorname{tg}\alpha_1 - \operatorname{cotg}\alpha_2} : \frac{\operatorname{cotg}\alpha_1 + \operatorname{tg}\alpha_2}{-\operatorname{tg}\alpha_1 + \operatorname{tg}\alpha_2}$$
$$= -\operatorname{tg}^2(\alpha_1 - \alpha_2).$$

Da dieser Wert des Doppelverhältnisses immer negativ ist, muß P_2'' außerhalb der Punkte P_1' und P_1'' liegen, falls P_2' dazwischen liegt, und umgekehrt, d. h. denkt man sich wiederum die Gerade im Unendlichen geschlossen, so kann man auf keinem Wege von P_1' nach P_1'' gelangen, ohne einen der Punkte P_2' und P_2'' zu überschreiten.

Die zwei bisherigen Ergebnisse kann man in folgender Weise anschaulich zusammenfassen: Bestimmt man auf zwei Flächen eines monoklinen Kristalls die Auslöschungsrichtungen und trägt dieselben in ein Wulfsches Netz ein, so ist die Punktanordnung der Fig. 2 charakteristisch für die Lage der optischen Achsen in der Ebene (010), diejenige der Fig. 3 aber charakteristisch für den



Fall, daß die optischen Achsen in einer zu {010} senkrechten Ebene liegen. Aus den Auslöschungsrichtungen zweier nicht zu speziell gelegener Flächen eines monoklinen Kristalls ergibt sich also eindeutig, ob die optische Achsenebene zur Symmetrieebene parallel oder senkrecht sei. Nun bleibt noch zu zeigen, daß diese beiden Auslöschungsschiefen auch die Lage der optischen Achsen selber in vollkommener Weise bestimmen.

Im ersten, übrigens schon von Liebisch (loc. cit.) erledigten Fall handelt es sich darum, auf der oben erwähnten Geraden zwei Punkte A_1 und A_2 zu bestimmen, mit denen P_1', P_1'' bzw. P_2', P_2'' harmonisch konjugiert sind. Demnach müssen, wenn a_1, a_2; x_i', x_i'' die frühere Bedeutung haben, die beiden Beziehungen

$$\frac{a_1 - x_1'}{a_2 - x_1'} = - \frac{a_1 - x_1''}{a_2 - x_1''}$$

$$\frac{a_1 - x_2'}{a_2 - x_2'} = - \frac{a_1 - x_2''}{a_2 - x_2''}$$

bestehen, die sich in der Form schreiben lassen:

$$2a_1a_2 - (a_1 + a_2)(x_i' + x_i'') + 2x_i'x_i'' = 0. \qquad i = 1,2.$$

Darin sind x_i', x_i'' bekannt, a_1 und a_2 aber unbekannt. Die Lösung dieses Gleichungssystems ergibt sich wohl am einfachsten dadurch, daß man zunächst nach dem Produkt a_1a_2 und der Summe $(a_1 + a_2)$ auflöst:

$$(a_1 + a_2) = S \qquad a_1a_2 = P.$$

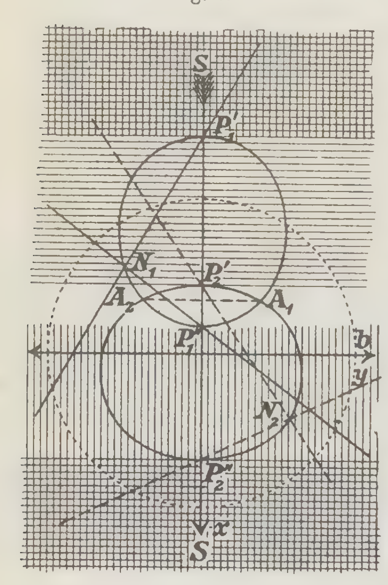
Man bekommt dann a_1 und a_2 selber, in Größe und Vorzeichen, eindeutig als Wurzeln der quadratischen Gleichung

$$a^2 - Sa + P = 0.$$

Daß das graphische Verfahren von Johnsen in diesem Fall besonders einfach ist, sei noch eigens betont.

Beim zweiten Fall (optische Achsenebene senkrecht zu {010}) sind drei Möglichkeiten zu berücksichtigen, die in Fig. 4, 5, 6 in gnomonischer Projektion dargestellt sind. Projektionsebene ist dabei irgend eine in der Zone [010] gelegene Fläche, welche gestattet, die Schwingungsebenen und ihre Schnitte mit {010} übersichtlich zu zeichnen. Die hingesetzten Buchstaben P_i', P_i'' und N_i haben die bereits mehrfach genannte Bedeutung, und als Koordinatenursprung dient der Fußpunkt des vom Kristallmittelpunkt auf die Projektionsebene gefällten Lotes.

Fig. 4.



Aus den Figuren ist ersichtlich, daß im Dreieck $N_iP_i'P_i''$ die durch N_i gehende Höhenlinie bald die Grundlinie $P_i'P_i''$ selber, bald nur ihre Verlängerung trifft. Diese Verschiedenheit ist bestimmt durch die verschiedene Neigung sowohl der Fortpflanzungsrichtung N_i, als auch der Projektionsebene selber in Bezug auf die in (010) gelegene optische Mittellinie. Die drei erwähnten Möglichkeiten unterscheiden sich demnach dadurch, ob bei den in Betracht kommenden zwei Dreiecken die Projektionen von N_1 und N_2 **a.** beide auf der zugehörigen Basis, oder **b.** eine auf ihrer Basis, die andere aber auf der Verlängerung der zugeordneten Basis, oder endlich **c.** beide auf den Verlängerungen der entsprechenden Basislinien liegen. Bei **c.** soll zudem angenommen werden, daß beide N_i auf der nämlichen Seite von x liegen, da die Voraussetzung des Gegenteils auf einen der genannten Fälle zurückführt, sobald die Lage der Projektionsebene geeignet gewählt wird.

Die Projektionen der beiden optischen Achsen, um deren Aufsuchung es sich jetzt handelt, liegen in den Fig. 4, 5 und 6 auf einer zu S senkrechten Geraden G und mögen von S einen Abstand Y haben. Die Ordinate jenes Punktes, in welchem G die Gerade $N_iP_i^{(k)}$ trifft, möge mit $Y_i^{(k)}$ bezeichnet werden. Es gelten dann die Gleichungen

$$Y^2 = Y_1' \cdot Y_1'' = Y_2' \cdot Y_2'',$$

welche besagen, daß zwei zusammengehörige Punkte $Y_i^{(k)}$ notwendigerweise auf derselben Seite von S liegen. Daher fallen die einfach oder doppelt schraffierten Flächenteile der Figuren für die mögliche Lage der Achsenebene ohne weiteres außer Betracht.

Aus den Richtungskosinus der Flächennormalen N_i und der Schwingungsrichtungen $S_i^{(k)}$ lassen sich die Gleichungen der Geraden $N_iP_i^{(k)}$ einfach bilden.

Bezogen auf das eingezeichnete Achsenkreuz erhält man Ausdrücke von der Form

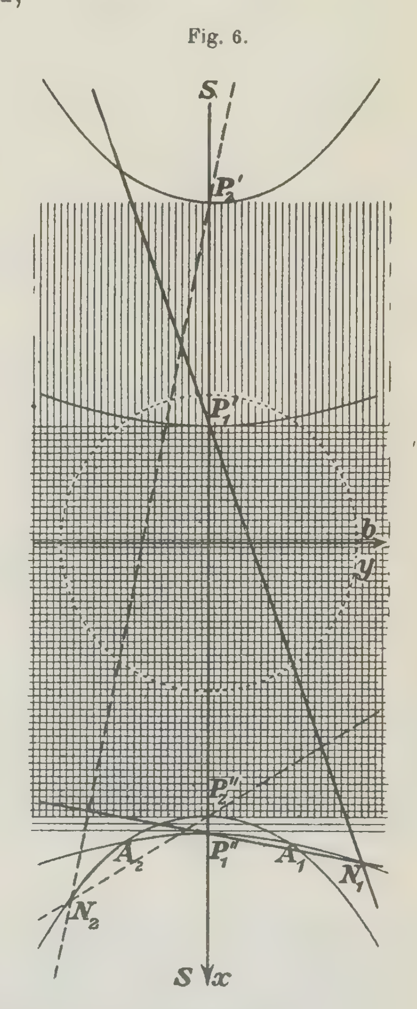
$$N_i P_i^{(k)} \equiv a_i^{(k)} x - y + b_i^{(k)} = 0 .$$

Hat die unbekannte Spur der Achsenebene, d. h. die Gerade G die Gleichung

$$x = X,$$

Fig. 5.

Fig. 6.



so bestehen zwischen den unbekannten X und Y die Beziehungen

$$Y^2 = Y_i' \cdot Y_i'' = (a_i' X + b_i')(a_i'' X + b_i'') \qquad i = 1, 2$$

oder

$$Y^2 - a_i' a_i'' X^2 - (a_i' b_i'' + a_i'' b_i') X - b_i' b_i'' = 0 .$$

Das sind Kegelschnitte (Ellipsen oder Hyperbeln, denn $a_i' a_i''$ kann nur verschwinden, wenn N_i in einer optischen Symmetrieebene liegt, was natürlich ausgeschlossen ist), welche durch N_i, P_i' und P_i'' gehen und zu S symmetrisch

sind. Den Fig. 4, 5 und 6 entsprechen somit zwei Ellipsen, bzw. eine Ellipse und eine Hyperbel oder endlich zwei Hyperbeln.

Daß sich die beiden Kegelschnitte der Fig. 4 und 5 immer in zwei und nur in zwei symmetrisch zu S gelegenen Punkten schneiden und somit eine einzige Lösung des Problems ergeben, liegt in der gegenseitigen Lage dieser Kurven begründet und bedarf keines weiteren Beweises. Bezüglich der Fig. 6 genügt die Bemerkung, daß von den beiden Hyperbeln H_i, die als verschieden vorausgesetzt werden dürfen, die eine — etwa H_2 — am Scheitel spitziger ist wie die andere H_1. Dann aber liegt der Ast von H_2, welcher ganz im unschraffierten Teil verläuft, vollständig im Innern des entsprechenden Astes von H_1. Diese beiden Äste von H_1 und H_2 schneiden sich also nicht. Dafür muß der stumpfe Ast H_1, welcher ganz im andern unschraffierten Ebenenteil gelegen ist, notwendig vom zugeordneten Ast H_2 in zwei symmetrischen Punkten getroffen werden.

Dieses mehr der Anschauung entnommene Resultat kann natürlich auch analytisch hergeleitet werden. Es sei erlaubt, die Rechnungen wenigstens für den Fall der Fig. 6 durchzuführen.

Wählt man als Koordinatenanfang den Mittelpunkt jener Hyperbel, deren einer Ast am weitesten nach der negativen Seite der x-Achse liegt und bezeichnet die Abszissen ihrer Scheitelpunkte mit $-a$ und $+a$, so sind

$$-a+\varepsilon_1 \text{ und } a+\varepsilon_2 \qquad \varepsilon_1,\ \varepsilon_2>0, \qquad \varepsilon_1<2a$$

die Abszissen der Scheitelpunkte der anderen Hyperbel. Die beiden Hyperbelgleichungen sind daher

$$\frac{x^2}{a^2}-\frac{y^2}{b^2}=1 \quad \text{bzw.} \quad \frac{(x-\alpha)^2}{A^2}-\frac{y^2}{B^2}=1, \tag{1}$$

wo

$$\alpha=\frac{\varepsilon_1+\varepsilon_2}{2} \quad \text{und} \quad A=a-\frac{\varepsilon_1-\varepsilon_2}{2},$$

so daß die Doppelungleichung

$$a-\alpha<A<a+\alpha$$

besteht. Durch Elimination von x aus den Gl. (1) kommt die biquadratische Gleichung

$$(a^2B^2-b^2A^2)^2y^4+(\ldots)y^2+b^4B^4(A^4+a^4+\alpha^4-2a^2A^2-2\alpha^2A^2 \\ -2a^2\alpha^2)=0.$$

Der Koeffizient von y^4 ist positiv. Gelingt es zu zeigen, daß das Absolutglied negativ ist, so hat die Gleichung zwei reelle entgegengesetzte und zwei konjugiert komplexe Wurzeln — das Problem also nur eine Lösung. Da das Vorzeichen des Absolutgliedes allein vom Klammerausdruck abhängt, so genügt es zu beweisen, daß

$$A^4+a^4+\alpha^4-2a^2A^2-2\alpha^2A^2-2a^2\alpha^2<0$$

oder, was dasselbe ist, daß

$$A^4+a^4+\alpha^4-2a^2A^2-2\alpha^2A^2+2a^2\alpha^2\equiv(A^2-a^2-\alpha^2)^2<4a^2\alpha^2. \tag{2}$$

Nun ist voraussetzungsgemäß

$$A>a-\alpha,$$

Ebenso ist

$$2a > \varepsilon_1,$$

also auch

$$2a + \varepsilon_2 > \varepsilon_1 + \varepsilon_2$$

oder

$$a + \varepsilon_2 - \frac{\varepsilon_1 + \varepsilon_2}{2} > \frac{\varepsilon_1 + \varepsilon_2}{2} - a,$$

so daß mit Berücksichtigung der früheren Werte auch

$$A > \alpha - a$$

wird. Es gilt daher

$$A > |a - \alpha|,$$

also auch, da beide Glieder positiv sind,

$$A^2 > a^2 + \alpha^2 - 2a\alpha$$

oder

$$A^2 - a^2 - \alpha^2 > -2a\alpha. \tag{3}$$

Anderseits folgt aus

$$A < a + \alpha,$$

da wiederum beide Seiten positiv sind, die Ungleichung

$$A^2 - a^2 - \alpha^2 < 2a\alpha. \tag{4}$$

Die gleichzeitige Existenz der Ungleichungen (3) und (4) besagt, daß der absolute Wert von $A^2 - a^2 - \alpha^2$ kleiner ist wie $2a\alpha$. Das ist aber der Inhalt der Ungleichung (2). Die Behauptung ist also bewiesen.

Es steht damit allgemein fest, daß bei monoklinen Kristallen die Auslöschungrichtungen zweier nicht zn speziell gewählter Flächen die Lage der optischen Achsen eindeutig bestimmen. Was demnach an der vollständigen optischen Orientierung noch mangelt, ist einzig das sogenannte Vorzeichen der Doppelbrechung.

Schließlich sei noch bemerkt, daß dieser Satz nur ein Spezialfall des allgemeineren Satzes ist wonach die Auslöschungsrichtungen schon auf vier (und nicht erst auf fünf) Flächen eines triklinen Kristalls vollständig genügen, um für die optischen Achsen eine eindeutige, reelle Lage zu ermitteln — und daß er vollkommen dem von Th. Liebisch aufgedeckten Sachverhalt bei rhombischen Kristallen entspricht (Zeitschr. f. Krist. u. Min. 7, 1883, 433—437).

München, im April 1920.

4. Leonhard Weber (in München): **Einige Erfahrungen und Bemerkungen über das Zeichnen der Kristalle.**

1. In sämtlichen Kristallklassen ohne Zentrum der Symmetrie gibt es Paare einfacher Formen, welche die Eigenschaft haben, daß einem Punkte xyz der einen Form ein Punkt $\bar{x}\bar{y}\bar{z}$ der andern Form entspricht. In dieser Beziehung stehen zueinander z. B. die positiven und negativen Hexakistetraeder $\{hkl\}$ und $\{h\bar{k}l\}$, die linken und rechten Pentagonikositetraeder $\{hkl\}$ und $\{khl\}$, auch etwa die linken und rechten hexagonalen Trapezoeder $\{hikl\}$ und $\{\bar{k}\bar{i}\bar{h}l\}$ ferner eine ganze Reihe tetragonaler usw. Formen, endlich — um noch einige tetartoedrische zu nennen — die linken positiven und rechten negativen tetraedrischen Pentagondodekaeder $\{hkl\}$ und $\{h\bar{k}l\}$ oder die linken und

rechten positiven trigonalen Trapezoeder $\{hikl\}$ und $\{k\bar{i}\bar{h}l\}$. Seien nun XYZ drei zueinander recht- oder schiefwinklige Achsen und xyz die Koordinaten eines beliebigen, etwa im vordern, obern, rechten Oktanten gelegenen Punktes. Wird nun die Figur, welche der Leser gütig skizzieren wolle, in der Ebene der Zeichnung um den Achsenmittelpunkt halbherumgedreht, so fallen die Achsen, als gerade Linien betrachtet, mit den ursprünglichen zusammen, während der Punkt xyz dorthin zu liegen kommt, wo vorher die Projektion von $\bar{x}\bar{y}\bar{z}$ gelegen hätte. Daraus folgt, daß, wenn von den oben genannten Figuren die eine mit den vordern und hintern Kanten gezeichnet vorliegt, sich die andere dadurch ergibt, daß nach halber Umdrehung der Figur in ihrer Ebene die hintern Kanten als vordere und umgekehrt gezeichnet werden. Die üblichen Abbildungen zweier enantiomorpher Kristallformen irgendeiner hemiedrischen Klasse sind daher deckgleich, falls sie mit den vordern und hintern Kanten konstruiert sind.

Diese Abbildungseigenschaft enantiomorpher usw. Kristallformen ist praktisch außerordentlich wertvoll, wie Verfasser im Laufe der letzten Wochen zu erfahren öfters Gelegenheit hatte.

2. Einen Kristall abbilden heißt, seine Kanten in gewisser Weise auf eine Ebene projizieren. Eine Kante kann aber betrachtet werden a. als Schnittgerade zweier Ebenen (Konstruktion auf Grund eines vorgängig gezeichneten Achsenkreuzes), b. als Zonenachse (Konstruktion auf Grund der Zonenbeziehungen einer gnomonischen oder stereographischen Projektion) und endlich c. als Verbindungslinie zweier Ecken. Nach letzterer Art die Kristalle zu zeichnen, ist wohl wenig üblich, bietet aber in gewissen Fällen außerordentliche Vorteile. Das trifft z. B. zu bei den Hexakistetraedern, deren dreierlei Eckpunkte sich rechnerisch und konstruktiv sehr leicht ermitteln lassen. Wird nämlich die halbe Hauptachsenlänge zur Einheit gewählt, so gilt für die Fläche (hkl), falls $h > k > l$ ist, die Gleichung

$$hx + ky + lz = h.$$

Von der nach vorn oben rechts verlaufenden trigonalen Achse wird diese Fläche in einem Punkt (sechskantige Ecke) mit den Koordinaten

$$x = y = z = \frac{h}{h + k + l} \equiv \alpha$$

geschnitten, während sich für den vorn unten rechts gelegenen, aber anders gearteten trigonalen Eckpunkt die Koordinaten

$$x = y = -z = \frac{h}{h + k - l} \equiv \beta$$

ergeben. Konstruiert man nun einen Würfel und bestimmt auf seinen trigonalen Achsen Punkte, deren Abstände vom Zentrum gleich der α- bzw. β-fachen Länge der vom Mittelpunkt aus gerechneten Würfeldiagonalen sind, so braucht man diese entsprechend angeordneten Punkte nur mit den zugeöhrigen Flächenmitten des Würfels (= Achsenendpunkten) und z. T. auch untereinander zu verbinden, um sofort ein positives oder negatives Hexakistetraeder zu haben. Ganz analog ist die Konstruktion der übrigen tetraedrisch-hemiedrischen Grundformen. Auch die Pentagondodekaeder $\{hk0\}$ lassen sich in der Weise konstruieren. Durch die Endpunkte der Achsen zieht man Parallele zu einer der beiden andern Achsen und bestimmt darauf nach beiden Seiten hin Stücke von der Länge $(h - k) : h$ und verbindet sie mit den trigonalen Eckpunkten, deren

Abstände vom Zentrum das $[h : (h + k)]$-fache der halben Würfeldiagonalen ausmachen. Ähnlich in anderen Fällen!

Besonders förderlich ist dieses Konstruktionsverfahren in Verbindung mit den üblichen Methoden, wenn es sich um kompliziertere Gestalten (z. B. tetraedrische Pentagondodekaeder) handelt. Allgemeine Regeln lassen sich natürlich nicht aufstellen. Jeder Fall ist vielmehr nach seiner Eigenart zu behandeln. Hierfür immer den elegantesten und kürzesten Weg zu finden, macht auch die Konstruktion von vielen Dutzenden, ja Hunderten verschiedener Figuren, wie sie etwa für ein Buch erforderlich sind, zu einer geistig anregenden und lohnenden Arbeit.

3. Schließlich sei noch bemerkt, daß es bei den Konstruktionen auf Grund des Achsenkreuzes in vielen Fällen nützlich ist, die Kanten nicht als Schnittgebilde zweier Ebenen, sondern mit Hilfe ihrer Symbole $[uvw]$ zu ziehen. Von allen gelegentlichen Vorteilen abgesehen, erspart man sich hierdurch manche überflüssige Linie und macht die Zeichnnng übersichticher und klarer.

München, den 30. September 1920.

5. Karl Mieleitner (in München): Ullmannit von St. Andreasberg im Harz.

Vor einiger Zeit wurden mir von dem Inhaber der süddeutschen Mineralien-Niederlage in München, Herrn Dipl.-Ing. W. Maucher einige Handstücke zur näheren Untersuchung übergeben, auf denen der Genannte Ullmannit festgestellt hatte. Die Stücke stammen aus einer Privatsammlung und wurden seinerzeit in St. Andreasberg an Ort und Stelle gesammelt; die genaue Fundstelle in der Grube läßt sich nicht mehr feststellen, die Fundzeit war in den letzten Jahren vor der gegen 1910 erfolgten Auflassung des Bergbaues dortselbst. Es kamen nur ganz wenige derartige Stücke vor, die für St. Andreasberg neu sind und nicht mit dem Rammelsbergit (Weißnickelkies) identisch sind, der auf älteren Etiketten ebenfalls gelegentlich als Ullmannit bezeichnet wird. In Spalten von typischem silurischem Tonschiefer, wie er das Nebengestein der St. Andreasberger Silbererzgänge bildet, finden sich Kalzit, Quarz, Natrolith, Proustit, Bleiglanz, Breithauptit und Ullmannit. Der Kalzit ist nur derb (spätig) vorhanden, Quarz und Natrolith bilden winzige Kristalle, die bei letzterem stets sehr undeutlich und nicht mit voller Sicherheit zu identifizieren sind; doch ist es ein Natrium enthaltender Zeolith. Die Erze sind die jüngere Bildung: Proustit nur derb und wenig, ebenso der selten in Würfeln kristallisierte Bleiglanz; zuletzt entstanden Breithauptit und Ullmannit in ungefähr gleicher Menge. Ersterer ist stets derb und die ältere Bildung, ganz eingehüllt von Ullmannit, der durch den Farbenunterschied leicht kenntlich ist und ohne kristallographisch feststellbare Grenze auf dem Breithauptit aufsitzt. Beide sind teils direkt auf Tonschiefer, teils auf Quarz abgesetzt. Daß es sich tatsächlich um Ullmannit handelt, ist zweifellos, wenn auch das Material zu einer quantitativen Analyse nicht ausreichte. Von allen auf Grund der Kristallform möglichen Mineralien kommt nur er in Betracht für die stahlgrauen, nach den Würfelflächen gut spaltenden und stark metallisch glänzenden Kriställchen und außerdem stellte Herr Maucher eine ganz charakteristische, bisher unbekannte Reaktion beim trockenen Erhitzen im Glasrohr fest: das Mineral zerknistert, schmilzt rasch und im Glas bilden sich braune, beim Erkalten pomeranzengelbe Flecken, eine Erscheinung, die bei vorgenommenen Kontrollversuchen stets nur bei zweifellosem Ullmannit (von (Sarrabbus usw.) auftrat.

Die bisher beobachteten Ullmannitkristalle ließen keine absolut sichere Entscheidung darüber zu, ob das Mineral der dyakisdodekaedrischen (paramorph-hemiedrischen) oder der tetraedrisch-pentagondodekaedrischen (tetartoedrischen) Klasse des kubischen Systems angehört. Die Literatur ist in Hintzes Handbuch, I, 790 ff. zusammengestellt; die einzigen, zweifellos tetartoedrischen Kristalle, die Zepharovich von Lölling beschrieb[1]), waren nach Mügge[2]) vielleicht Pseudomorphosen nach Fahlerz; nach Groth (mündliche Mitteilung) ist das Aussehen der Originalkristalle in der Seelandschen Sammlung allerdings durchaus nicht das von Pseudomorphosen, sondern das von frischen Kristallen.

Die Kristalle von St. Andreasberg sind sehr klein, höchstens 1 mm groß, und stets mit mindestens einer Fläche aufgewachsen, aber äußerst scharf und deutlich. Die große Mehrzahl stellt eine Kombination des Würfels {100} mit einem Pentagondodekaeder {210} dar, wobei ersterer in der Regel stark vorherrscht und meist völlig glatte, spiegelnde Flächen ohne Zwillingsstreifung zeigt. Viel seltener sind Kristalle, bei denen der Würfel mit einem Tetraeder {111} kombiniert ist, das mit kleinen, aber vorzüglichen Flächen an den abwechselnden Ecken auftritt. Entscheidend endlich sind die Kristalle, an denen alle drei Formen {100}, {210} und {111} erscheinen; sie sind nicht häufig, doch konnten mehrere aufgefunden werden. Die Größenverhältnisse der Formen sind etwas schwankend; {100} herrscht stets vor, auch {210} ist manchmal groß, {111} immer klein. Meist kommt noch das Triakistetraeder {211} als ganz schmale, aber deutlich feststellbare Abstumpfung der Kanten von {210} dazu. In den meisten Fällen sind die Kristalle nur soweit ausgebildet, daß eine Hälfte sichtbar ist, wobei {111} und {211} an gegenüberliegenden Ecken auftreten, doch konnten mehrfach bis zu sechs Ecken an einem Kristall beobachtet werden, die sämtlich die entsprechende Ausbildung zeigten. Nur in einem einzigen Fall traten beide Tetraeder auf und zwar mit ungleich großen Flächen; die von {111} waren ziemlich groß und von {211} begleitet, wogegen {$1\bar{1}1$} nur an einer Ecke in winziger Ausbildung erschien und {$2\bar{1}1$} ganz fehlte.

Nach diesen Beobachtungen ist kein Zweifel mehr möglich, daß der Ullmannit tatsächlich der tetraedrisch-pentagondodekaedrischen Klasse des kubischen Systems angehört und nicht der dyakis-dodekaedrischen, wie bisher zumeist angenommen wurde, selbst wenn Zepharovichs Kristalle wirklich Pseudomorphosen gewesen sein sollten. Eine andere Frage ist, ob das gleiche auch für die übrigen Glieder der Pyritgruppe gilt, die als isomorph mit dem Ullmannit angenommen werden. Eine Entscheidung darüber läßt sich zurzeit nicht fällen, da wir tatsächlich zu wenig über derartige Erscheinungen wissen. Es ist sicher, daß Kalzit und Dolomit trotz größter Ähnlichkeit aller physikalischen Eigenschaften verschiedenen Symmetrieklassen angehören, und das gleiche hat Johnsen[3]) auch für die bisher stets als völlig isomorph betrachteten Mineralien Zirkon und Rutil gezeigt. In letzterem Falle sicher, in ersterem wahrscheinlich, ist die geringere Symmetrie des einen Körpers dadurch bedingt, daß mehr ungleiche Atome sein Molekül zusammensetzen als das bei den anderen entsprechenden Verbindungen der Fall ist ($[CO_3]_2 Mg Ca$ gegen $CO_3 Ca$ bzw. $Zr O_2 \cdot Si O_2$ gegen $Ti O_2$). Um die gleiche Erscheinung kann es sich auch in der Pyritgruppe handeln; theoretisch hat P. Niggli[4]) bereits 1916 gezeigt, daß ein

1) V. v. Zepharovich, Sitzb. d. Ak. d. Wiss. Wien, 1869, **60**, 809; Zeitschr. Lotos 1870.
2) O. Mügge, Neues Jahrbuch 1895, **1**, 105.
3) Johnsen, Centralbl. f. Min., 1919, 97 ff.
4) Niggli, Centralbl. f. Min., 1916, 503.

Raumgitter von der Art des Ullmannits wegen des Aufbaues aus drei verschiedenen Atomen einer niedrigeren Symmetrieklasse angehören muß als der Pyrit, bei dem die beiden Schwefelatome völlig gleichwertig sind. In diesem Fall kämen dem Pyrit mit dem Molekül FeS_2, dem Hauerit und vielleicht noch dem Smaltin und Chloanthit (als isomorphen Mischungen) die tatsächlich beobachtete höhere Symmetrie zu, dem Ullmannit $NiSbS$ die niedrigere und ebenso den Mineralien Kobaltin und Gersdorffit, über die aber bisher keine derartigen Beobachtungen gemacht wurden.

Herrn Dipl.-Ing. W. Maucher bin ich für die Überlassung des wertvollen Materials zu Dank verpflichtet.

München, mineralogische Sammlung des Staates.

VI. Auszüge.

Besprechungen von **P. Niggli** unter Mitwirkung von **K. Faesy**.

Elemente.

Literatur allgemeineren Inhaltes,
auf die im Text unter lit. 1—9 bezug genommen wird.

lit. 1. W. H. Bragg and W. L. Bragg, X-rays and crystal structure. London 1915. Zum großen Teil auch in: Zeitschr. f. anorg. Chemie **90** (1915) S. 153—296. Kristallstrukturuntersuchungen nach der Braggschen Methode.

lit. 2. A. W. Hull, Phys. Review vol. X (1917) S. 661—696. Ibid. vol. XIV S. 540—541. Kristallstrukturbestimmungen nach einer mit der Debye-Scherrerschen Methode identischen Versuchsanordnung.

lit. 3. W. Guertler, M. Pirani, Zeitschr. f. Metallkunde XII (1920) S. 66—67. Zusammenstellung der Schmelzpunkte der Elemente bezogen auf die Konstante $c_2 = 14300$ des Wienschen Strahlungsgesetzes.

lit. 4. O. Ruff, B. Bergdahl, Zeitschr. f. anorg. Chemie **106** (1919) S. 76—94. Zusammenstellung einiger Siedetemperaturen.

lit. 5. L. H. Adams, E. D. Williamson, J. Johnston, Journal Amer. Chem. Soc. vol. XLI (1919) S. 39 ff. Kompressibilität.

lit. 6. A. Mallock, Proc. Roy. Soc. London (A) **95** (1919) S. 429—437.

lit. 7. L. Vegard, Phil. Mag. vol. **32** (1916) S. 65—95. Strukturbestimmungen nach der Braggschen Methode.

lit. 8. R. W. James, N. Tunstall, Phil. Mag. vol. **40** (1920) S. 233—239.

lit. 9. P. Debye, P. Scherrer, Nachr. k. Ges. Wiss. Göttingen. Math.-phys. Kl. 1917.

Die Strukturen werden nach den Vorschlägen von P. Niggli (Geometrische Kristallographie des Diskontinuums Leipzig 1919) beschrieben. Es bedeutet danach $[[0]]$ ein einfaches Gitter, $[[0]]^i$ ein innenzentriertes Gitter, $[[0]]'''$ ein allseitig flächenzentriertes Gitter, $[[0|\frac{1}{4}\frac{1}{4}\frac{1}{4}]]'''$ ein Gitter von der Art des Diamantes, $[[0]]'_3$ = basisflächenzentriert usw.

Ein-, zwei-, dreiwertige Elemente und Schmelzpunkte.

Element	Struktur (kubisch) lit. 2		Kürzester Atomabstand lit. 2	Schmelzpunkt C° lit. 3	Dichte für die Strukturbestimmung
	Gitter	a in A.E.			
Li	$[[0]]^i$	3,50	3,02	186°	0,53
Na	$[[0]]^i$	4,30	3,72	97,5	0,97
K	—	—	—	62,4	—
Rb	—	—	—	38	—
Cs	—	—	—	26	—
Tl	—	—	—	301	—

a = Kantenlänge des »Elementarwürfels« mit 2 Atomen. Kürzeste Bindung in Richtung [111].

Element	Struktur (kubisch) lit. 7		Kürzester Atomabstand	Schmelzpunkt lit. 3	Siedepunkt lit. 4	Dichte für die Strukturbestimmung
	Gitter	a in A.E.				
Cu	[[0]]'''	3,61	2,55 A.E.	1083°	2305°	8,93
Ag	[[0]]'''	4,06	2,87 »	961°	1950°	10,50
Au	[[0]]'''	4,07	2,88 »	1063°	2600°	19,32
Pb	[[0]]'''	4,91	3,47 »	327°	1555°	11,37
Al	[[0]]'''	4,07	2,88 »	658°	—	2,60

a = Kantenlänge des Elementarwürfels mit 4 Atomen; kürzester Atomabstand in Richtung der Kanten [110].

Silberkristalle (Haarsilber) wurden durch Zersetzung von Ag_2S von O. Mügge (Nachr. d. K. Ges. d. Wiss. z. Göttingen, Math.-phys. Kl., 1913) dargestellt. Sie treten in Haarform, als kleine Kügelchen oder in flachen Warzen auf. Ebenflächige Kristalle mit {111} und {100} erscheinen längs krummen, meist windschiefen Leitlinien treppenförmig aneinander gereiht.

Die thermische Ausdehnung von Gold wurde von A. Müller (Viertelj. d. Nat. Ges. Zürich 1916 Bd. 61, S. 107—119) nach der Fizeauschen Methode neu bestimmt. Die zwischen 0° und 520° gültige Formel für die Längenausdehnung lautet: $14{,}157\, t + 0{,}002150\, t^2 = 10^6 \cdot \frac{l - l_0}{l_0}$.

Element	λ lit. 6	k_1 (lit. 5)	k_2 (lit. 5)	b (lit. 5)	c (lit. 5)	Schmelzpunkt C° lit. 3
Cu	1,37	0,75	0,75	0,749	0	1083°
Ag	1,37	0,97	0,97	0,968	0	961
Au	1,32	0,57	0,57	0,568	0	1063
Pb	1,80	2,21	2,16	2,202	0,24	327
Al	1,44	1,32	1,32	1,324	0	658
Mg	1,57	—	—	—	—	651
Fe	1,27	0,60	0,60	—	—	1530
Ni	1,12	—	—	—	—	1450
Cd	2,50	2,24	1,70	2,134	2,52	321
Zn	2,00	1,74	1,43	1,677	1,52	419,4
Pt	1,27	—	—	—	—	1764
Rh	1,18	—	—	—	—	1970
Pd	1,27	—	—	—	—	1557
Bi	1,85	3,00	2,57	2,911	2,18	270
Sn	2,22	1,89	1,64	1,843	1,27	232

Es ist λ = das Verhältnis der Elastizitätsmoduln bei 0° und 273° absoluter Temperatur.

Es ist $k_1 = k \cdot 10^6$ bei 0 Atmosphären pro megabar, wobei k die Kompressibilität ist.

Es ist $k_2 = k \cdot 10^6$ bei 10000 Atmosphären pro megabar, wobei k die Kompressibilität ist.

b und *c* sind die Konstanten der Gleichungen:

$$\Delta v = a + b(P - P_0) + c(P - P_0)^2,$$

die den Verlauf der Volumänderungen zwischen 0 und 10000 Atmosphären in Übereinstimmung mit dem Experiment angeben.

Weitere Zusammenstellung von Schmelz- und Siedetemperaturen der Elemente (lit. 3 und 4):

a) Schmelztemperaturen: *Ar* = — 189,3°; *As* 830°; *B* 2400°; *Ba* 850°; *Be* ? 1300°; *Br* — 7,3°; *C* > 4000°; *Ca* 808°, *Ce* 700°; *Cl* — 101,5°; *Co* 1480°; *Cr* 1520°; *Cs* 26°; *F* — 223°; *Ga* 30°; *Ge* 958°; *H* — 259°; *He* < — 271,6°; *Hg* — 38,7°; *J* 113,5°; *In* 155°; *Ir* 2400°; *Kr* — 169°; *La* 810°; *Mn* 1207°; *Mo* 2430°; *N* — 210°; *Nb* 1700°; *Nd* 840°; *Ne* — 253°; *O* — 218°; *Os* 2710°; *P* 44,1°; *Pr* ? 940°; *Ra* 700; *Ru* 2480°; *S* 119,2°; *Sa* ? 1300°; *Sb* 630°; *Se* 220°; *Si* 1420°; *Sm* 1300°; *Ta* 2830; *Te* 450°; *Th* ? 1800°; *Ti* ? 2200°; *U* 1860°; *V* 1800°; *W* 3060°; *X* — 140°; *Y* 1490°; *Zr* ? 1700°.

b) Siedetemperaturen: *Hg* 357°; *Cd* 785°; *Zn* 930°; *As* 568°; *Sb* 1330°; *Bi* 1490°; *Sn* 2270°.

Element	Struktur (kubisch) lit. 2		Kürzester Atomabstand in A.E.	Bindungsrichtungen	Dichte für die Strukturbestimmung
	Gitter	a in A.E.			
Cr	[[0]]'	2,91	2,52	[111]	—
Co	[[0]]'''	3,57	2,52	[110]	—
Fe	[[0]]'	2,86	2,47	[111]	7,86
Ni	[[0]]'''	3,52 bzw. 3,54	2,48—2,50	[110]	9,00
	[[0]]'	2,76	2,39	[111]	

a = Kantenlänge des Elementarparallelepipedes, es enthält 2 Atome ([[0]]') oder 4 Atome ([[0]]''').

Nickelfreies Eisen mit geringem C-Gehalt von W. Irmer (Senckenbergiana I. 1919) im Basalt des Bühls bei Kassel nachgewiesen und untersucht. Habitus dendritisch bis körnig.

Die Struktur des hexagonalen Magnesiums wurde von A. W. Hull (lit. 2) nach seinem Verfahren bestimmt. Es ist die Struktur nach dem Schema der sogenannten dichtesten Packung. Zwei hexagonale Gitter sind so ineinandergestellt, daß das eine die einen trigonalen Säulen des anderen zentriert. Orthohexagonal lautet der Gitterkomplex $[[0\ \frac{1}{3}\ 0\ \frac{1}{2}]]'_3$. Orthohexagonal *b* = hexagonal *a* = 3,22 A.E., *c* = 5,23 A.E. entsprechend dem Achsenverhältnis 1 : 1,6242. Die Punktanordnung ist im Raumsystem $\mathfrak{D}_{6h}^4$ möglich, der Gitterkomplex entspricht dem Punkt $[[\frac{1}{3}\ 0\ \frac{1}{4}]]$ in der Nigglischen Darstellung. Symmetriebedingung D_{3h}. Der kürzeste Atomabstand ist der parallel den Horizontalachsen = 3,22 A.E. Außerdem gehören zu jedem Mg-Atom im Abstand 3,8 A.E. je 3 Atome der nächst höheren und je 3 Atome der nächst tieferen (0001)-Ebene.

Gleiche Struktur wie Magnesium hat nach A. C. Hull (Phys. Review vol. XIV 1919 S. 539) die eine Modifikation von Kobalt mit *a* = 2,52, die also ebenfalls hexagonal kristallisieren müßte. Wie aus der obenstehenden Tabelle ersichtlich ist, glaubt A. W. Hull auch 2 kubische Modifikationen von *Ni* nachgewiesen zu

haben. Mit den magnetischen Eigenschaften haben aber diese Modifikationen nichts zu tun. Aus der Notiz von A. C. Hull stammen auch die Angaben über die Struktur von *Cr*.

Element	Struktur (rhomboedrisch)				Kürzester Atomabstand in A.E.	Benutzte Dichte
	bezogen auf Einheitsrhomboeder		bezogen auf {02$\bar{2}$1} bzw. {11$\bar{1}$}			
	Gitter	a in A.E.	Gitter	a in A.E.		
Sb	[[0|0,463; 0,463; 0,463]]'''	6,20	[[0|0,463; 0,463; 0,463]]	4,50	2,87	6,70
As	[[0|*mmm*]]'''	—	[[0|*mmm*]]	4,14	?	5,17
Bi	[[0|*mmm*]]'''	—	[[0|*mmm*]]	4,72	?	9,78

Die Strukturen der Sprödmetalle wurden zuerst von Bragg (lit. 1) untersucht. Es wurde festgestellt, daß einem dem morphologischen Einheitsrhomboeder entsprechenden Rhomboeder je 8 Atome zugehören, die zwei ineinander gestellte flächenzentrierte Rhomboedergitter bilden. Verschiebung des einen gegenüber dem anderen Gitter parallel der trigonalen Achse. Die einfachen, nicht flächenzentrierten Elementarrhomboeder sind somit {02$\bar{2}$1} bzw. {11$\bar{1}$}. James und Tunstall (lit. 8) haben neuerdings die Struktur von *Sb* näher untersucht. Die Verschiebung des einen Gitters gegenüber dem anderen beträgt 0,463 Teile der Länge der trigonalen Achse des Rhomboeders. Genügen die Atome der Symmetriebedingung C_{3v}, so ist die Gittersymmetrie $\mathfrak{D}_{3d}^5$. Beide Gitter gehören einem Punktsystem an, mit der Punktlage [[0,231; 0,231; 0,231]], bezogen auf das Elementarrhomboeder (morphologisch = {11$\bar{1}$}) in der von Niggli angenommenen Nullpunktlage für $\mathfrak{D}_{3d}^5$. Jedes Atom ist in 3 gleichen Abständen von 2,87 A.E. von 3 anderen Atomen umgeben. Diese 3 Abstände bilden gleiche Winkel mit der Richtung der trigonalen Achse und liegen auf der gleichen Seite von der zugehörigen Basisebene aus. Auf der anderen Seite der Basisebene besitzt jedes Atom von 3 anderen Atomen die Abstände 3,37 A.E., die ihrerseits gleiche Neigung mit der *C*-Achse aufweisen. Baugruppe $[Sb_3]Sb$.

Phosphor. Untersuchungen von P. W. Bridgeman [Journ. Am. Chem. Soc. 38 (1916), S. 609—612] zeigten, daß:

bei 200° und Drucken über 4000 kg (vielleicht schon bei niedr. Drucken) schwarzer Phosphor stabiler als weißer ist,

bei Temperaturen etwas unterhalb 200° und Drucken von 40 000 kg violetter Phosphor stabiler als weißer ist,

bei 200° und Drucken zwischen 8000 kg und 12 000 kg violetter Phosphor stabiler als roter ist.

Von J. Bergengren [Z. f. Phys. 3 (1920), S. 247—250] wurden die Absorptionsgrenzen für schwarzen und violetten Phosphor bestimmt.

Sie liegen für schwarzen Phosphor bei $\lambda = 5{,}767$ A.E. Der violette Phosphor weist 2 Grenzen auf, von denen die eine um 0,017 A.E. tiefer liegt als beim schwarzen Phosphor. Der violette Phosphor enthält also wahrscheinlich die Elemente des weißen und schwarzen Phosphors. (Mischkristall? nach der Theorie von A. Smits.)

***C* Diamant.** Struktur nach lit. 1 (Braggsche Methode).

Gitter = $[[0|\frac{1}{4}\,\frac{1}{4}\,\frac{1}{4}]]'''$ kubisch. Zwei flächenzentrierte Würfelgitter um $\frac{1}{4}$-Länge der Würfeldiagonale verschoben. Kantenlänge des Würfels $a = 3{,}53$

bzw. 3,55 A.E. Jedes C-Atom ist im gleichen Abstande von 1,53 A.E. von 4 C-Atomen umgeben. Es befindet sich also im Zentrum eines Tetraeders von der Kantenlänge 2,5 A.E. Die Länge der Würfeldiagonale ist 3,06 A.E., die Länge der Entfernungen zweier C-Atome in Ebenen {111} ist 2,50 A.E. Die Bindungsrichtungen entsprechen [111]. Bei Erfüllung der Symmetriebedingung T_d und inverser Stellung zweier benachbarter C-Atome resultiert $\mathfrak{O}_h^7$. Die C-Atome bilden dann ein Punktsystem mit den Koordinaten [[000]] des Ausgangspunktes, bezogen auf den von Niggli für dieses Raumsystem gewählten Nullpunkt.

Nach B. Gudden und R. Pohl [Z. f. Physik 3 (1920), S. 123—129] weist wasserklarer Diamant bei etwa 600 $\mu\mu$ im hohen elektrischen Feld eine galvanisch meßbare Leitfähigkeit im Licht auf, die (bezogen auf die auffallende Lichtenergie) mit abnehmender Wellenlänge bis 250 $\mu\mu$ ansteigt.

C **Graphit.** Struktur nach lit. 9 (Debye-Scherrer-Methode).

Ein Rhomboeder {10$\bar{1}$0} bzw. {100} bezogen auf $a:c = 1:2{,}03$ enthält 8 C-Atome in 2 flächenzentrierten Rhomboedern, die auf der trigonalen Achse um $\frac{1}{3}\,\frac{1}{3}\,\frac{1}{3}$ gegeneinander verschoben sind. Kantenlänge dieses Rhomboeders $a = 4{,}48$ A.E.; $\alpha = 68^\circ 26'$; $A = 105^\circ 23'$ Länge der trigonalen Achse 5,11 A.E. Das Elementarrhomboeder ist {02$\bar{2}$1} bzw. {1$\bar{1}$1} mit $a = 3{,}70$ A.E.; $\alpha = 39^\circ 45'$; $A = 115^\circ 46'$. Darauf bezogen ist die Struktur deutbar als bestehend aus 2 einfachen ineinandergestellten Rhomboedergittern mit [[0 | $\frac{1}{3}\,\frac{1}{3}\,\frac{1}{3}$]] als gesamtem Gitterkomplex. Jedes C-Atom ist in den (0001)-Ebenen von 3 C-Atomen im Abstand 1,45 A.E. umgeben. Die C-Atome bilden in diesen Ebenen Sechsecke. Abwechselnd nach oben und unten stehen diese Sechserringe mit anderen in Verbindung, wobei der Abstand von C zu C-Atom 3,41 A.E. beträgt. Benutzte Dichte 2,12.

Erfüllen die Atome die Symmetriebedingung C_{3v}, so resultiert $\mathfrak{D}_{3d}^5$. Die Atome gehören dann einem Punktsystem an mit den Koordinaten [[$\frac{1}{6}\,\frac{1}{6}\,\frac{1}{6}$]], bezogen auf die von Niggli für dieses Raumsystem vorgeschlagene Nullpunktswahl.

Si **Struktur nach lit. 2.**

Diamanttypus. Kantenlänge des Würfels mit 4 Si-Atomen = 5,43 A.E. (Dichte 2,34). Kürzester Atomabstand = 2,35 A.E.

Sn Struktur nach A. J. Bijl und N. H. Kolkmeyer (Proc. K. Akad. Wetench. Amsterdam, vol. XXI, S. 406—408 und S. 494—504).

Graues Zinn kristallisiert kubisch in gleicher Struktur wie Diamant. Gitterkomplex [[0 | $\frac{1}{4}\,\frac{1}{4}\,\frac{1}{4}$]]″. Kantenlänge des Würfels $a = 6{,}46$ A.E. Kürzeste Entfernung der Sn-Atome in Richtung [111] = 2,80 A.E. Benutzte Dichte = 5,751.

Weißes Zinn kristallisiert tetragonal. Das Elementarparallelepiped ist seitenflächenzentriert. [[0]] und [[$\frac{1}{2}$ 0 $\frac{1}{2}$ | 0 $\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$]] sind die Gitterkomplexe. Basiskante des Elementarparallelepipedes $a = 5{,}84$ A.E. $c = 2{,}37$ A.E., daraus resultiert ein Achsenverhältnis 1 : 0,406. Miller hat morphologisch 1 : 0,3857 festgestellt. Es ist nach der neuen Aufstellung auf Grund der gefundenen Struktur

{111} Miller	=	{403} Bijl
{110}	=	{100}
{100}	=	{110}
{101}	=	{223}

Der kürzeste Atomabstand ist der in Richtung der c-Achse = 2,37 A.E. In den Richtungen [101] ist außerdem jedes Atom im Abstand von etwa 3,15 A.E. von 4 Atomen umgeben, ein Teil der Atome aber nicht nur von 4, sondern von 8 anderen. Die Struktur ist eigentümlich, sie besteht aus zweierlei Atomarten mit verschiedener Symmetrie, beispielsweise hätte in $\mathfrak{D}_{4h}^1$ Punkt [000] die Symmetrie D_{4h}, die Punkte [$\frac{1}{2}$ 0 $\frac{1}{2}$] und [0 $\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$] würden hingegen die Symmetrie V_h aufweisen. Das wäre der erste Fall dieser Art für Elemente. Die Methode beider Strukturbestimmungen war die Debye-Scherrersche.

Die künstliche Zwillingsbildung von tetragonalem Zinn wurde von J. Ganten und O. Mügge (Centralblatt für Min. usw. 1917, S. 233—239) studiert. Ein leichter Schlag auf kristallisierte Gußblöcke von Zinn bewirkt Bildung zahlreicher Lamellen nach {331} in Millerscher Bezeichnung. In gleicher Bezeichnung ist (331) Gleitfläche, (11$\bar{1}$) zweite Kreisschnittebene, [112] Grundzone. Nach den Versuchen ist unwahrscheinlich, daß sich bei 161° bzw. 170° tetragonales Zinn in rhombisches umwandelt.

S Schwefel. Rhombischer Schwefel.

Die Braggsche Strukturanalyse (lit. 1) konnte nicht zu Ende geführt werden, da die Intensitäten zu schwach und nur für die erste Ordnung auffindbar waren. Das vorläufige Ergebnis ist folgendes: Bezogen auf das Achsenverhältnis 0,813 : 1 : 1,903 sind 8 basisflächenzentrierte Gitter ineinandergestellt, die vermutlich die Höhe c 8fach unterteilen. Mit Hilfe des spezifischen Gewichtes 2,07 berechnet sich, in Übereinstimmung mit der Lage der Reflexionsmaxima, b eines derartigen »Elementarparallelepipedes« zu 6,40 A.E., also a = 5,20 A.E.; c = 11,58 A.E.

Die Translationsfähigkeit des Schwefels untersuchte O. Mügge [Neues Jahrb. f. Min. I (1920), S. 24—54]. An Schwefelkristallen wurde Pressung vorgenommen, indem diese, in einem stählernen Hohlzylinder in Pulver eingebettet, einem Druck bis zu 30000 Atm. unterworfen wurden. Translationsfläche T = (111) t ? = [1$\bar{1}$0]. Vollkommene Absonderung ∥ (111).

An rhombischem Schwefel der Solfatara di Bellisio, Italien, bestimmte G. Aminoff (Arkiv f. Kemi, Mineralogi och Geologi, Bd. 7, No. 17, 1919) folgende Formen: {001}, {111}, {113}, {115}, {011}, {101}. Natürliche Ätzfiguren stimmten auf (111), ($\bar{1}$11), ($\bar{1}$1$\bar{1}$), (1$\bar{1}$1), (1$\bar{1}\bar{1}$) mit rhombisch holoedrischer Symmetrie überein. Ätzfiguren auf ($\bar{1}\bar{1}$1) zeigten bei gleicher Form anormale Orientierung.

W Wolfram.

Die Struktur von Wolfram wurde von P. Debye nach seiner eigenen Methode [Phys. Zeitschr. 18 (1917), S. 438ff.] bestimmt. Zu den gleichen Resultaten kamen R. Gross und N. Blassmann (N. J. f. Mineral. usw. 1919, S. 728—753) auf Grund des Studiums von Lauediagrammen. Kubische, innenzentrierte Würfelgitter von der Kantenlänge 3,18 A.E. sind vorhanden. Der kürzeste Atomabstand beträgt = 2,75 A.E.

Gross und Blassmann stellten ferner an Wolframdrähten Streifungen fest, die parallel {112} verlaufen. Die Hauptabplattungen der Lösungskörper näherten sich einerseits den {112}-, andererseits den {110}- und {100}-Flächen. Anzeichen von Hemiedrie oder Tetartoedrie konnten nicht wahrgenommen werden.

Anorganische Verbindungen ohne Salzcharakter.

1. Metallide, Boride, Carbide, Silicide usw.

LiH Lithiumhydrid.

Von K. Moers [Z. f. anorg. Chemie **113** (1920), S. 179—228] durch Überleiten von Wasserstoff über geschmolzenes Li bei Rotglut dargestellt. Optisch isotrope, vermutlich kubische Kristalle der Dichte 0,816 und vom Schmelzpunkt 680°. Weiß, durchscheinend bis durchsichtig. Als »Spaltkörper« {100} und {111}.

CSi Carborund.

Burdick und Owen (Journal Am. Chem. Soc. 1918, S. 1749—1759) bestimmten die Struktur als entsprechend der von Diamant bzw. Zinkblende. Die in $[[\frac{1}{4}\,\frac{1}{4}\,\frac{1}{4}]]$ usw. liegenden Atome würden Si entsprechen. Doch sind die Si-Atome gegenüber den $\frac{1}{4}$-Diagonalpunkten etwas verschoben. A. W. Hull [Phys. Rev. (2) **13** (1919), S. 292—295] versuchte zu zeigen, daß die Effekte durch eine besondere Elektronenverteilung bei normaler Diamantstruktur erklärt werden können. Er nimmt an, jedes C-Atom sei nahe seinem Zentrum von 2 Elektronen umgeben und im größeren Abstand von 8 Elektronen, letztere bilden die Ecken eines Würfels von 0,89 A.E. Kantenlänge. Von diesen 8 Elektronen sind 4 dem Si weggenommen. Jedes Si-Atom besitzt 2 Elektronen nahe seinem Zentrum, 8 weiter entfernt (Ecken eines Würfels von 0,17 A.E.) und schließlich 4 tetraedrisch angeordnete weiter draußen, die, wie oben beschrieben, mit den 4 äußeren C-Elektronen einen Verband bilden. Über eine Polytypie von Carborund siehe unsere Zeitschrift Bd. LV (1915), S. 249—259.

$SnSb$.

Die Untersuchung der Legierungen von $Sb—Sn—As$ (J. E. Stead, L. J. Spencer, Engineering XI, 1919, S. 663—667) macht die Existenz einer Verbindung $SnSb$ wahrscheinlich. Kristallsystem kubisch, hohe Härte, weiße Farbe, spezifisches Gewicht 6,96.

Sn_3As_2.

Rhomboedrische Kristalle dieser Zusammensetzung wurden von den gleichen Autoren (loc. cit. bei $SnSb$) aus einer Legierung von 95% Sn und 5% As isoliert. Farbe stahlgrau. Metallischer Glanz. Ziemlich weich und biegsam. Winkel (111)/(100) annähernd 55° 22′, daraus $a : c = 1,12538$. Beobachtete Formen $\{111\} = \{0001\}$ und $\{100\} = \{10\bar{1}1\}$. Habitus blätterig nach {111}. Spaltbarkeit vollkommen nach {111}.

$n\,Ag\,m\,Sb$ Dyskrasit.

Dyskrasit betrachtet man heute als von variabler Zusammensetzung mit unbekannter Grundverbindung, oder als bloße Legierung. G. Smith (Am. Journal of Sc. (4), vol. XLIX [1920], S. 278—280) beschreibt solchen von der Consols Mine bei Broken Hill in Australien. Am häufigsten entsprach Dyskrasit den Formeln Ag_3Sb oder Ag_6Sb, daneben ergaben Analysen ungefähr Ag_4Sb, Ag_5Sb, $Ag_{12}Sb$, $Ag_{18}Sb$. Platte prismatische Kristalle sind in Calcit oder Siderit eingebettet. Sie sind vertikal stark gestreift und bilden mannigfaltige Aggregate.

Hie und da waren pseudohexagonale Platten erkenntlich, tafelig nach der Basis und vermutlich bestehend aus (001), (011), (112), (133). Andere Kristalle waren isometrisch ausgebildet.

2. Oxyde und Hydroxyde.

***H_2O* Eis.**

Die Lauediagramme [siehe F. Rinne, Berichte sächs. Ges. d. Wiss. **69** (1917), S. 57—62 und R. Groß, Centralbl. f. Mineral. usw. 1919, S. 201—208] sprechen dafür, daß die Schwerpunktsanordnung der O-Atome dihexagonal bipyramidalen, d. h. holoedrischen Charakter besitzt. Nach Groß ist am wahrscheinlichsten, daß die O-Atome nach dem Prinzip der dichtesten Packung angeordnet sind. Zwei hexagonale Gitter sind vorhanden. Das eine zentriert die einen trigonalen Prismen des anderen Gitters. Die Anordnung der O-Atome entspricht also der Mg-Struktur. a hexagonal $=$ b orthohexagonal $=$ 3,46 A.E. $c =$ 5,33 A.E. Welche Meroedrierung durch die Lage der H-Atome verursacht ist, läßt sich noch nicht sagen.

Das Achsenverhältnis $a:c$ (siehe auch F. Rinne) muß zwischen den Werten 1 : 1,678 und 1 : 1,575 liegen.

Mügge (Centralbl. f. Mineralog. usw. 1918, S. 137—141) betont dem gegenüber, daß die Abbildungen mancher Schneesterne auf das Vorhandensein einer in Wirklichkeit nur dreizähligen Achse hinweisen.

A. B. Dobrowsky (Arkiv för Kemi, Mineralogi och Geologi 6 (1916), S. 1—53) nimmt ditrigonal-pyramidale Gesamtsymmetrie an.

Es scheint auch würfelförmige Eiskristalle zu geben.

***Cu_2O* Cuprit.**

Die Struktur wurde von Bragg (lit. 1, S. 108) bestimmt (siehe auch A. Grühn, Centralbl. f. Mineralog. usw. 1918, S. 85—97). Die Schwerpunkte der O-Atome bilden ein kubisches Gitter $[[0]]^i$, d. h. ein innenzentriertes Würfelgitter. Die Cu-Atome bilden ein Gitter $[[0]]''$ (allseitig flächenzentriert) und dieses ist um $\frac{1}{4}\frac{1}{4}\frac{1}{4}$ gegenüber dem Sauerstoffgitter verschoben. Der Würfel mit den 2 Molekülen Cu_2O besitzt die Kantenlänge von 4,29 A.E. Die Entfernung der tetraedrisch um ein O-Atom gruppierten Cu-Atome von den O-Atomen beträgt 1,86 A.E. Mit einer derartigen Struktur verträglich sind die Raumsysteme $\mathfrak{O}^2$, $\mathfrak{T}_h^2$, $\mathfrak{O}_h^4$.

Die Symmetriebedingungen lauten:

	Für Sauerstoff	Für Kupfer
$\mathfrak{T}_h^2$	T	C_{3i}
$\mathfrak{O}^2$	T	D_3
$\mathfrak{O}_h^4$	T_d	D_{3d}

***MgO* Periklas.**

Strukturbestimmung von A. W. Hull nach einer der Debye-Scherrerschen analogen Methode [Journ. Am. Chem. Soc., vol. **41** (1919), S. 1168]. Die Schwerpunkte von Mg sowohl wie die von O bilden kubische, allseitig flächenzentrierte Gitter $[[0]]''$. Das eine Gitter gegenüber dem anderen um $\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}$ (also halbe Länge der Würfeldiagonale) verschoben.

Dichte $=$ 3,636, dann $a =$ Kantenlänge des Elementarwürfels $=$ 4,22 A.E. Kürzester Abstand $Mg \rightarrow O$ in Richtung [001] $=$ 2,11.

Natürliche und künstliche Periklaskristalle wurden von O. Mügge (N. Jahrb. f. Min. usw. I, 1920, S. 24—54) nach dem Verfahren von Johnsen, Pressung bis zu 30 000 Atm. unterworfen. Es treten Translationen auf mit $T = (110)$, $t = [1\bar{1}0]$. Auf $\{100\}$ Schlagfiguren von derselben Form und Orientierung wie bei Steinsalz. Beim Pressen zwischen zwei vertikalen Kanten eines Spaltwürfels entstehen Trennungsflächen $\parallel (110)$.

Wenn, wie W. L. Bragg (Phil. Mag. vol 40 [1920] S. 174) vermutet MgS, CaO, CaS, SrO, SrS, BaO, BaS gleiche Struktur wie MgO haben, so sind die Distanzen zwischen benachbarten Atomzentren die folgenden: $MgO = 2{,}11$ A.E., $MgS = 2{,}54$ A.E., $CaO = 2{,}40$ A.E., $CaS = 2{,}77$ A.E., $SrO = 2{,}63$ A.E., $SrS = 2{,}99$ A.E., $BaO = 2{,}81$ A.E., $BaS = 3{,}20$ A.E.

***ZnO* Rotzinkerz.** Struktur nach W. L. Bragg. (Philos. Mag. vol. 39 [1920], S. 647—651) hexagonal hemimorph.

Für jede Atomart zwei hexagonale Gitter ineinander gestellt nach dem Schema der sogenannten dichtesten Packung. Das zweite Gitter zentriert die einen trigonalen Säulen des ersten Gitters. Auf orthohexagonales Elementarparallelepiped bezogen, lautet für jede Atomart der Gitterkomplex $[[0\,\frac{1}{3}\,0\,\frac{1}{2}]]_3'$ (basisflächenzentriert). Der Sauerstoffgitterkomplex ist um etwa $\frac{3}{8}$ der c-Achse auf dieser gegenüber dem Zn-Gitterkomplex verschoben. $c = 5{,}2$ A.E. b orthohexagonal $= a$ hexagonal $= 3{,}22$ A.E., entsprechend dem Achsenverhältnis $1:1{,}608$. Ein O-Atom ist $1{,}94$ A.E. auf der c-Achse von dem Zn-Atom entfernt, mit drei anderen Zn-Atomen besitzt es die Abstände $2{,}05$ A.E., so daß es im Zentrum eines nahezu regelmäßigen Tetraeders steht. Doch ist, wohl entsprechend dem molekularen Aufbau aus ZnO, die engere Zugehörigkeit zu einem Zn-Atom wahrscheinlich. Das Raumsystem ist vermutlich $\mathfrak{C}_{6v}^4$. Symmetriebedingung der Lagen C_{3v}. In der von Niggli angenommenen Fixierung des Raumsystemes besitzt der Ausgangspunkt für Zn die Lage $[[\frac{1}{3}\,0\,0]]$, der Ausgangspunkt für O die Lage $[[\frac{1}{3}\,0\,\frac{3}{8}]]$. Greenockit und Wurtzit sind vermutlich ähnlich gebaut.

***PbO* Massicot, Mennige und Bleigelb (litharge).**

Massicot und Bleigelb verhalten sich zueinander wie die künstliche rote und gelbe Modifikation von PbO. Es wurden natürliche Kristalle gefunden, deren Kern aus rotem Massicot (tetragonal $n_\omega = 2{,}64$, starke negative Doppelbrechung) bestand, während die Ränder der rhombischen gelben Modifikation angehörten ($n_\beta = 2{,}61$. Optisch $+$, stark doppelbrechend).

(E. S. Larsen: Am. Min. vol 2 (1917), S. 18—19.)

***SiO₂* Quarz.**

Die Struktur wurde approximativ von Bragg (lit. 1) bestimmt. In einem orthohexagonalen Elementarparallelepiped sind 6 Si- und 12 O-Atome. $b = 4{,}88$ A.E. $c = 5{,}37$ A.E. In den Abständen $\frac{1}{3}c$ folgen sich gleiche Massenebenen. Schraubenstruktur wird somit vorhanden sein, und es muß nur noch die Lage der Si- und O-Schwerpunkte in bezug auf die Symmetrieachsen festgestellt werden. Lauediagramme von α- und β-Quarz hat Rinne veröffentlicht, die darauffussende Strukturauswertung harrt der Publikation.

Nach Th. Liebisch und H. Rubens (Sitzber. Preuß. Akad. d. Wiss. XVI, [1919], S. 198—219 und ebenda XLVIII, 1919, S. 876—900) zeigt Quarz (von Madagaskar) im Ultraroten folgende Reflexionsmaxima:

∥ c bei 8,50 μ, 8,70 μ, 8,90 μ, 9,05 μ, 12,87 μ, 19,7 μ, 27,5 μ,
⊥ c bei 8,50 μ, 8,90 μ, 9,05 μ, 12,52 μ, 21,0 μ, 26,0 μ.

Es berechnet sich für den außerordentlichen Strahl die Dielektrizitätskonstante für 300 μ zu 4,7, für den ordentlichen Strahl zu 4,4.

Nach lit. 5 (siehe S. 108) ist die Kompressibilität gegeben durch $k \cdot 10^6$ per megabar = 2,70 für 0 Atmosphären und 2,31 für 10 000 Atm. Die Volumänderung zwischen 0—10 000 Atmosphären ergibt sich aus der Gleichung $\Delta v = a + b(P - P_0) + c(P - P_0)^2$, worin $b \cdot 10^6 = 2,625$ und $c \cdot 10^{11} = 1,94$. Messungen der thermischen Ausdehnung von Quarz parallel der c-Achse wurden nach der Fizeauschen Methode von A. Müller (Viertelj. d. Naturf. Ges. Zürich **61**, [1916], S. 107—119) vorgenommen. Sie ergaben:

Bereich	$10^6 \frac{l - l_0}{l_0} =$
0—360°	$7{,}067\,t + 0{,}008362\,t^2$
360—450°	$3628 + 13{,}00\,(t - 360) + 0{,}01852\,(t - 360)^2 + 0{,}00006721\,(t - 360)^3$
500—540°	$5893 + 23{,}07\,(t - 500) + 0{,}1031\,(t - 500)^2$

Nach W. P. White (Am. Journal of Science (4) **47** [1919], S. 1—43) läßt sich zwischen 0 und 1400° die spezifische Wärme darstellen als $0{,}1685 + 0{,}000194\,t - 0{,}00000011\,t^2$.

Die Festigkeit von Quarz bestimmte G. Berndt (Verh. d. Phys. Ges. **21**, [1919], S. 110—117. Er fand

	∥ zur Achse		⊥ zur Achse	
	Mittel	Max	Mittel	Max
Druckfestigkeit in kg/cm²	25 000	28 000	22 800	27 400
Zerreißfestigkeit in kg/cm²	1 160	1 210	850	930
Biegefestigkeit in kg/cm²	1 400	1 790	920	1 180

Das Verhältnis der Ritzhärte ∥ c und ⊥ c wurde zu 73,3 : 59,4 bestimmt.

An künstlichen Quarzkristallen aus Natriumwolframatschmelzen bestimmte C. N. Fenner (Z. f. anorg. Chem. **85**, [1914], S. 133—197):

ω_{Na} zu 1,544, $\varepsilon_{Na} = 1,551$. Künstliche Quarzkristalle erhielten auch hydrothermal, wenn in Lösungen $SiO_2 \geqq 4\ (Al_2O_3 + K_2O)$. W. J. Müller und J. Königsberger (Z. f. anorg. Chem. **104**, [1918], S. 1—26).

Die von Fenner gefundenen Beziehungen zwischen den einzelnen Modifikationen von SiO_2 sind bereits in die Lehrbücher übergegangen.

An einem Quarzzwilling von Sanarka (Ural) hat G. Aminoff (Arkiv för Kemi, Mineralogi o Geologi, Bd. 7, Nr. 17) eine Reihe von seltenen Trapezoederflächen (nach seiner Bezeichnung negative Rechtstrapezoeder) festgestellt. Der Zwilling bestand aus 2 Linksindividuen.

$\{3\bar{8}53\}$, $\{\bar{1}3\bar{2}1\}$, $\{\bar{2}9\bar{7}2\}$, $\{\bar{1}4\bar{3}1\}$, $\{\bar{3}.10.\bar{7}.3\}$, $\{\bar{3}.11.\bar{8}.3\}$ sind für Quarz bereits bekannt, neu sind $\{0.11.\overline{11}.2\}$, $\{\bar{4}.13.\bar{9}.4\}$, $\{\bar{7}.29.\overline{22}.7\}$, $\{\bar{2}.11.\bar{9}.2\}$, $\{\bar{1}.7.\bar{6}.1\}$, letztere Form fraglich. Vielleicht handelt es sich um Prärosionsflächen.

SiO_2 Tridymit.

Aus Wolframatschmelzen (Cl. N. Fenner loc. cit. bei Quarz) künstlich hergestellter Tridymit erwies sich bei gew. Temperatur als rhombisch mit der Dichte 2,270° bei 27°. Er ist optisch + mit $2V = 35{,}5°$ und n_α, n_β, ungefähr 1,469, $n_\gamma = 1{,}473$ (bestimmt nach der Einbettungsmethode im Natriumlicht). Der rhombische Tridymit entsteht beim Abkühlen aus dem hexagonalen, jede hexagonale Platte besteht jetzt aus verschiedenen rhombischen Individuen. Durchkreuzungszwillinge und keilförmige Zwillinge treten auf.

Nach W. J. Müller und J. Königsberger (loc. cit. bei Quarz) entsteht hydrothermal niemals Tridymit, wenn geringe Mengen Alkalikarbonate in den Lösungen vorhanden sind.

In den Hohlräumen eines verkieselten und fast ganz in gemeinen Opal umgewandelten Gesteinsstückes aus dem Simartal in den Vorbergen des Shaphané-Gebirges Kleinasiens fand H. Leitmeier (Centralbl. f. Min. 1910, S. 561—564) Tridymitkristalle mit $\{0001\}$, $\{10\bar{1}1\}$, $\{10\bar{1}0\}$ bezogen auf hexagonales System. Zwillinge nach $\{10\bar{1}6\}$. Habitus tafelig nach $\{0001\}$. Mittleres $n = 1{,}476$ bei weißer, grauer, rötlicher, bräunlicher Farbe. Optisch +.

Tridymit neben Cristobalit im Basalt der Blauen Kuppe. (Siehe P. Ramdohr loc. cit. unter Cristobalit.)

SiO_2 Cristobalit.

Aus Wolframatschmelzen künstlich hergestellter kubisch kristallisierender Cristobalit wird beim Abkühlen doppelbrechend (Cl. N. Fenner loc. cit. bei Quarz). Dichte bei 27° = 2,333. Polysynthetische Zwillingsbildung vermutlich nach (111) der kubischen Aufstellung. Vermutlich optisch negativ mit $n_\gamma = 1{,}487$, $n_\alpha = 1{,}484$ für *Na*-Licht. Der im System MgO—SiO_2 (O. Andersen und N. L. Bowen Zeitschr. f. anorg. Chem. 87 [1914], S. 283—299) auskristallisierende Cristobalit zeigt vorherrschend Würfel, untergeordnet Oktaeder. Mittlerer Brechungsindex $1{,}485 \pm 0\,001$.

Natürlichen Cristobalit von der Blauen Kuppe bei Eschwege an der Werra hat P. Ramdohr studiert (Centralbl. f. Min. usw., [1920], S. 33—36 und Jahrbuch Preuß. Geolog. L. A., [1919], Bd. XL, S. 284—354). Spezifisches Gewicht zwischen 2,29 und 2,32. Drei verschiedene Trachten:

I. Reguläre Oktaeder in gewöhnlicher Ausbildung.

II. Sechsseitig tafelig mit »rhomboedrischer« Umgrenzung. Tafelig nach (111), häufig mit $\{100\}$. Nicht selten noch verzwillingt nach (111).

III. Habitus wie Tridymit, ebenfalls tafelig nach (111) mit Kombinationsstreifung, $\{111\}$, $\{100\}$, $\{211\}$ oder mit $\{211\}$ neben einem Flächenpaar $\{111\}$ allein, wodurch hexagonale Prismenflächen vorgetäuscht werden. Häufig sind Verwachsungen, die täuschend den bekannten Tridymitzwillingen nach $(10\bar{1}6)$ oder $(30\bar{3}4)$ ähneln. Vielleicht stellt ein Teil dieser Verwachsungen Zwillinge nach (955) und (994), ein anderer Zwillinge nach (111), dar. Aus alledem glaubt Rahmdohr schließen zu können, daß es sich um Cristobalitparamorphosen nach Tridymit handle. Die für Cristobalit charakteristischen, im Schnitt dachziegelförmig aussehenden Sprünge würden dann zeigen, daß diese Paramorphose bei höherer Temperatur vonstatten ging, als noch kubischer Cristobalit entstehen konnte, denn diese Sprünge bilden sich bei der Umwandlung des Cristobalites in die bei tieferen Temperaturen stabile, schwach

anisotrope Modifikation. Der so entstandene Lamellenbau wurde studiert, die Befunde sind mit älteren Mallardschen in Übereinstimmung, doch treten vielleicht mehrere Zwillingsgesetze in Funktion. Die Umwandlung wurde experimentell untersucht, das Schema lautet:

$$\text{anisotroper Cristobalit} \underset{215^\circ - 230^\circ}{\overset{235^\circ - 250^\circ}{\rightleftarrows}} \text{isotroper Cristobalit}$$

bei gewöhnlicher Erhitzungs- bzw. Abkühlungsgeschwindigkeit. Andeutungen einer Spaltbarkeit nach $\{111\}$. Bildung = pneumatolytisch.

SiO_2 Chalcedon.

Für Chalcedon fanden Th. Liebisch und H. Rubens (loc. cit. bei Quarz) im Ultraroten ähnliches Verhalten wie für Opal von Kaschau. Kein ausgesprochenes Reflexionsmaximum, flaches Minimum zwischen 50 und 70 μ. Dielektrizitätskonstante für $\lambda = 300\,\mu$ ist $D = 4{,}2$.

TiO_2 Rutil.

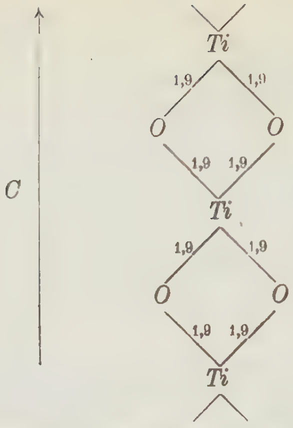
Die Struktur wurde nach der Braggschen Methode von L. Vegard (Phil. Mag. **32**, [1916], S. 65—95) bestimmt. Die Ti-Atome bilden innenzentrierte tetragonale Prismengitter der morphologischen Form $\{100\}$ mit $a = 4{,}52$ A.E., $c = 2{,}91$ A.E., in Übereinstimmung mit dem morphologischen Achsenverhältnis. Wählt man dem Raumsystem $\mathfrak{D}_{4h}^{14}$ entsprechend (Siehe Niggli, Geometrische Kristallographie des Diskontinuums Berlin 1919) dieses Gitter zum Nullgitter, also zu den Punkten $[[000]]$ und $[[\frac{1}{2}\,\frac{1}{2}\,\frac{1}{2}]]$, so ergeben sich für die O-Atome die Punktlagen:

$$[[\tfrac{31}{100},\ \tfrac{69}{100},\ 0]],\quad [[\tfrac{19}{100},\ \tfrac{19}{100},\ \tfrac{1}{2}]],\quad [[\tfrac{69}{100},\ \tfrac{31}{100},\ 0]],\quad [[\tfrac{81}{100},\ \tfrac{81}{100},\ \tfrac{1}{2}]].$$

Die O-Atome liegen also auf den Geraden $[110]$, und zwar in der Nullebene auf denen der einen Richtung, in der $c = \frac{1}{2}$-Ebene auf denen, die dazu senkrecht stehen. In diesen Richtungen ist jedes Ti-Atom zentrosymmetrisch von 2 O-Atomen in den Abständen 1,99 A.E. umgeben. Das ist aber vielleicht nicht der kürzeste Abstand, den die O-Atome von den Ti-Atomen haben. Vegard ordnete ohne weiteres diese O-Atome den in der Mitte stehenden Ti-Atomen zu, entsprechend Molekülen $O = Ti = O$. Eine derartige einfache Zuordnung steht mit der Spaltbarkeit und den Wachstumserscheinungen nicht in Übereinstimmung und läßt sich aus der Struktur nicht folgern. Analysieren wir nämlich die Struktur, so zeigt sich, daß jedes Ti-Atom außerdem in den gleichen oder etwas kürzeren Abständen von 1,90 A.E. von 4 O-Atomen umgeben ist, die in den um $\frac{1}{2}\,c$ darüber bzw. darunter liegenden Ebenen sich befinden. Zum Ti-Atom $[[\frac{1}{2}\,\frac{1}{2}\,\frac{1}{2}]]$ gehören in diesem Sinne die Sauerstoffatome:

$$[[\tfrac{31}{100},\ \tfrac{69}{100},\ 0]],\quad [[\tfrac{69}{100},\ \tfrac{31}{100},\ 0]],\quad [[\tfrac{31}{100},\ \tfrac{69}{100},\ 1]],\quad \tfrac{69}{100},\ \tfrac{31}{100},\ 1]].$$

Die hauptsächlichste Molekular- und Polymerisationsachse ist die c-Achse. Die Strukturformel lautet:



Ebene (110)
Senkrecht zu dieser Ebene im Abstand 1,99 A.E. vorn und hinten je ein weiteres O-Atom..

Auf den Unterschied in den beiden Größen 1,99 und 1,90 ist kein großes Gewicht zu legen. Vegard setzte in den Rechnungen die Ordnungszahlen der neutralen Atome ein, während vielleicht mit den Ordnungszahlen von Ti^{++++} und O^{--} zu rechnen ist. Ti kann normales Koordinationszentrum für 6 O sein. Doch ist auch in diesem Falle die c-Richtung ausgezeichnet, weil sie 2 Ti-Atome stärker bindet.

Die Bindungsrichtungen zwischen den »Molekeln« sind die Richtungen [111].

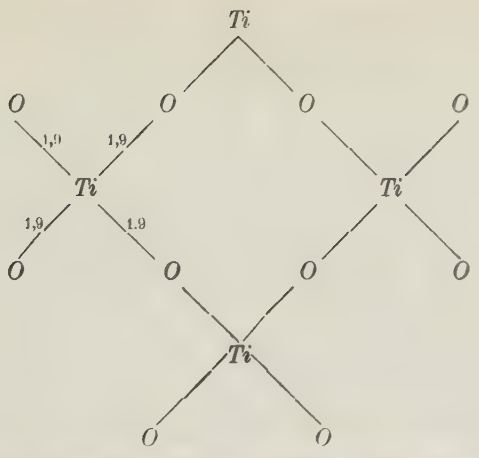
Aus diesen Größen lassen sich, wie der Referent a. a. O. zeigen wird, Spaltbarkeit und Wachstumsformen, Kombinationsstreifungen usw. ohne weiteres ableiten. Der Raumgruppe $\mathfrak{D}_{4h}^{4}$ zugeordnet ist die Symmetriebedingung für $Ti = V_h$ für $O = C_{2v}$. (Siehe auch A. Johnsen, Centralbl. f. Mineralog. usw. 1919, S. 100).

Künstliche Schiebung im Rutil wurde von A. Grühn und A. Johnsen (Centralbl. f. Mineralog. usw. 1917, S. 366—374) erzeugt. Pressung in stählernen Hohlzylindern nach Einbettung in Schwefelpulver. Resultat:

$\sphericalangle K_1/K_2 = \sphericalangle 101/\bar{1}01 = 65^\circ\ 34\frac{1}{2}'$. Größe der Schiebung $s = 0,908$. Hauptachsen des Deformationsellipsoides $a = 1,552$; $b = 1$; $c = 0,644$.

***TiO_2* Anatas.**

Die Struktur wurde nach der Braggschen Methode von L. Vegard [Phil. Mag. vol. **32** (1916) S. 505—518] bestimmt. Das tetragonale Elementarparallepiped von der morphologischen Orientierung {100} enthält 8 Ti- und 16 O-Atome. $a = 5,27$ A.E.; $c = 9,37$ A.E. entsprechend dem üblichen Achsenverhältnis. Die Ti-Atome bilden tetragonal deformierte Gitter vom Diamanttypus $[[0|\frac{1}{4}\frac{1}{4}\frac{1}{4}]]'''$. Bezogen auf das Raumsystem $\mathfrak{D}_{4h}^{19}$ entsprächen ihnen die Punktlagen $[[0\,0\,0]]$ $[[0\,\frac{1}{2}\,\frac{1}{4}]]$ $[[\frac{1}{2}\,0\,\frac{3}{4}]]$, $[[\frac{1}{2}\,\frac{1}{2}\,\frac{1}{2}]]$, wenn das Elementarparallelepiped als morphologisch {110} innenzentriert gewählt würde. Die O-Atome liegen auf den durch die Ti-Atome gehenden Geraden [001] und zwar nach oben und unten im Abstande von 1,95 A.E. $= \frac{20}{100}c$ bis $\frac{21}{100}c$. Wiederum hat Vegard ohne weiteres nur die in diesen Abständen befindlichen O-Atome den Ti-Atomen (entsprechend einer Formel $O{=}Ti{=}O$) zugeordnet. Die Analyse der Struktur zeigt, daß von jedem Ti-Atom 4 andere O-Atome gleichen oder gar kürzeren Abstand haben. Sie befinden sich an den Ecken eines tetragonalen flachen Bisphenoides mit Ti als Zentrum. Der Abstand vom Ti-Atom beträgt 1,90 A.E. Das Strukturbild auf eine Basisebene projiziert sieht etwa folgendermaßen aus:



Senkrecht dazu im Abstande 1,95 nach oben und unten von jedem *Ti*-Atom 2 weitere *O*-Atome, entsprechend der Koordinationszahl 6.

Die Basis ist wichtigste Polymerisationsebene. Damit stehen, wie der Referent später dartun wird, Spaltbarkeit und Wachstumsverhältnisse in Übereinstimmung.

Im Raumsystem $\mathfrak{D}_{4h}^{19}$ ist die Symmetriebedingung für die *Ti*-Atome V_d, für die *O*-Atome C_{2v}.

TiO_2 Brookit.

An Brookit von Takowaia, Ural, vom spezifischen Gewicht 3,9679 bei tiefbrauner Farbe stellte R. Ch. Sabot (Dissertation Genève 1914) folgende Formen fest: {100}, {210}, {110}, {124}, {122}, {112}, {102}, {104}, {001}.

SnO_2 Zinnstein, Kassiterit.

Die Struktur wurde nach der Braggschen Methode von L. Vegard (loc. cit. bei Rutil) bestimmt. Sie ist vollkommen analog der von Rutil. Die gleichen Bemerkungen wie dort gelten auch hier. $a = 4,67$ A.E., $c = 3,14$ A.E. Unter Zugrundelegung der mit den Ordnungszahlen neutraler Atome berechneten Werte ergibt sich für den Abstand der zwei *O*-Atome auf [110] vom nächstgelegenen *Sn*-Atom die Größe 2,08 A.E. Die zu jedem *Sn*-Atom gehörigen übrigen 4 *O*-Atome besitzen dann die Entfernung 1,99 A.E.

Th. Liebisch und H. Rubens (loc. cit. bei Quarz) untersuchten das Reflexionsvermögen von Schlaggenwalder Zinnstein im Ultraroten. Die ordentliche Welle besitzt bei 33 μ ein sehr großes Reflexionsmaximum. Jenseits von 80 μ treten in den Kurven für ordentliche und außerordentliche Wellen Minima auf. Zwischen 20 und 50 μ ist die Doppelbrechung besonders groß. Die Dielektrizitätskonstante $D_{300\mu} = 24,0 \parallel c$ und $23,4 \perp c$. (Bezogen auf Schwing.-Richt.)

Zinnstein der Granitdrusen von Baveno beschrieb E. Artini (Atti della R. Accad. Naz. d. Lincei 1920, vol. XXIX S 13—16). Neben {001}, {100}, {210}, {320}, {430}, {110}, {111}, {101}, {321} wurde, doch nicht mit genügender Sicherheit, neu die Form {11 · 10 · 0} nachgewiesen. Die Winkel waren in ordentlicher Übereinstimmung mit dem Achsenverhältnis $a : c = 1 : 0,67232$.

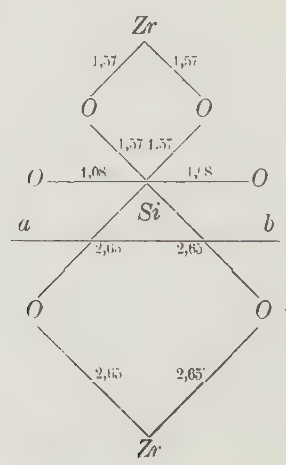
$ZrSiO_4$ Zirkon.

Die Struktur wurde von L. Vegard (loc. cit. bei Rutil) bestimmt unter Zugrundelegung der Ordnungszahlen neutraler Atome. Sie ist ähnlich der von

Rutil, doch ist R^{IV} derart in Zr und Si aufgeteilt, daß im vierfach so großen Parallelepiped Zr und Si, jedes für sich, tetragonale Gitter $[[0|\frac{1}{4}\frac{1}{4}\frac{1}{4}]]'''$ bilden. Gegenseitige Verschiebung $\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}$. Das Elementarparallelepiped {100} {001} enthält somit 8 Moleküle $ZrSiO_4$. Nimmt Zr die Punktlagen $[[0\,0\,0]]$, $[[\frac{1}{2}\,\frac{1}{2}\,0]]$, $[[0\,\frac{1}{2}\,\frac{1}{2}]]$, $[[\frac{1}{2}\,0\,\frac{1}{2}]]$, $[[\frac{1}{4}\,\frac{3}{4}\,\frac{1}{4}]]$, $[[\frac{3}{4}\,\frac{1}{4}\,\frac{1}{4}]]$, $[[\frac{1}{4}\,\frac{1}{4}\,\frac{3}{4}]]$, $[[\frac{3}{4}\,\frac{3}{4}\,\frac{3}{4}]]$ ein, so gehören den Schwerpunkten von Si an: $[[\frac{1}{2}\,\frac{1}{2}\,\frac{1}{2}]]$, $[[\frac{1}{2}\,0\,0]]$, $[[0\,\frac{1}{2}\,0]]$, $[[0\,0\,\frac{1}{2}]]$, $[[\frac{1}{4}\,\frac{1}{4}\,\frac{1}{4}]]$, $[[\frac{3}{4}\,\frac{3}{4}\,\frac{1}{4}]]$, $[[\frac{1}{4}\,\frac{3}{4}\,\frac{3}{4}]]$, $[[\frac{3}{4}\,\frac{1}{4}\,\frac{3}{4}]]$. Kantenlänge a des Elementarparallelepipedes = 9,20 A.E. Kantenlänge c des Elementarparallelepipedes = 5,87 A.E. Nach Vegard ist auf den Geraden [110] durch die Si-Atome die eine Hälfte der Sauerstoffatome in den Entfernungen 1,08 A.E. zu beiden Seiten je eines Si-Atomes gelegen. Die Richtungen [110] wechseln mit den Richtungen $[1\bar{1}0]$ von $\frac{1}{4}c$- zu $\frac{1}{4}c$-Ebene. Die andere Hälfte der Sauerstoffatome ordnet er im Abstande 2,71 A.E. den Zr-Atomen zu. Sie liegen auf den Geraden [110] durch die Zr-Atome und zwar ist auf ein- und derselben (001)-Ebene die Richtung dieselbe, wie die, welche durch $O—Si—O$ geht. Er sieht deshalb die Struktur an als aufgebaut aus $O{=}Zr{=}O$ und $O{=}Si{=}O$. Die Struktur zeigt, wie schon Vegard sah, und wie Johnsen näher ausführte, nicht die Symmetrie der tetragonal holoedrischen, sondern der tetragonal hemimorphen Klasse. Da Ätzfiguren von Zirkon bekannt sind, die Ausbildung eine wunderschön holomorphe ist, möchte der Referent Zweifel äußern, ob die Lage der Atomschwerpunkte eindeutig bestimmt ist. Allerdings stimmen die berechneten Intensitäten gut mit den beobachteten überein. Was aber von wesentlicher Bedeutung ist, ist folgendes: Die Vegardsche Struktur läßt die Vegardsche Deutung der Zusammengehörigkeit der O-Atome gar nicht zu. In der geometrischen Figur



gehören die O-Atome nicht zu dem in der Mitte gelegenen Zr-Atom. Jedem Zr-Atom sind nämlich in dem viel kürzeren Abstand von 1,57 A.E. 2 O-Atome benachbart, und in einem immer noch kleineren Abstand (nämlich 2,65 A.E.) 2 andere. Sie liegen nur nicht in der gleichen (001)-Ebene, sondern in der Ebene um $\frac{1}{4}c$ darunter. Die O-Atome, die 1,57 A.E. vom Zr-Atom entfernt sind, sind außerdem gleich weit von einem Si-Atom entfernt und vermitteln die Bindung zwischen Zr und Si. In einer Ebene gezeichnet ergibt sich folgendes Strukturschema:



Die Bindungen 1,57 und 2,65 liegen in gleichen Ebenen $\{110\}$, die Bindung 1,08 von Si zu O steht senkrecht darauf. Was über dem Strich ab liegt, ist ein deutliches Molekül $[SiO_4]Zr = \left[\begin{matrix} O & \\ & O \\ Si & \\ & O \\ O & \end{matrix}\right] Zr$ mit der kristallographischen c-Achse als Molekülachse.

Die Verhältnisse sind trotz der Unsicherheit der Struktur etwas näher erläutert worden, weil sich an dieses und das verwandte Beispiel des Xenotims eine Diskussion geknüpft hat über die Beziehung von Kristallstruktur und Molekularstruktur. Die Bemerkungen wollen den glänzenden Untersuchungen von Vegard keinen Abbruch tun, nur darauf hinweisen, wie wichtig die analytisch-geometrische Durcharbeitung einer gefundenen Atomstruktur für die Deutung ist.

Die Untersuchungen von Liebisch und Rubens (loc. cit. bei Quarz) ergaben im Ultraroten für die ordentliche Welle zwei Reflexionsmaxima bei etwa 33 μ und 97 μ. Die außerordentliche Welle weist bei 28 μ ein Maximum der Reflexion auf. Die Dielektrizitätskonstanten $D_{300\mu}$ sind 8,7 (ε) bzw. 8,4 (ω). Die Untersuchungen wurden an nicht ganz reinem Material von Frederiksvärn durchgeführt.

R. Brauns (Centralbl. f. Mineralog. usw. 1919, S. 12) beschrieb Zirkonkristalle aus der Basaltlava von Niedermendig des niederrheinischen Vulkangebietes. Dichte = 4,69. Farbe = hellhyazinthrot. Formen: $\{110\}$, $\{111\}$ und fraglich $\{311\}$, $\{331\}$.

	ω	ε
Na-Licht	1,9241	1,9833
Rotfilter	1,9174 ± 0,0004	1,9770 ± 0,0008
Grünfilter	1,9319 ± 0,0002	1,9914 ± 0,0002
Blaufilter	1,9481 ± 0,0005	2,0097 ± 0,0006

Zirkon von Ambositra (Madagaskar) wurde von R. Ch. Sabot (Étude cristallographique et optique d'un certain nombre de Minéraux des Pegmatites de Madagascar et de Minéraux de l'Oural: Dissert. Genève 1914) beschrieben. Spezifisches Gewicht = 4,5834. Farbe dunkelbraun, schwachrötlich, opak, in dünnen Lamellen durchsichtig. Habitus: bis zu 10 cm lange und 4 cm dicke Kristalle mit $\{110\}$, $\{111\}$, $\{101\}$, $\{311\}$.

	Li	Na	Tl
ω	1,9179	1,9257	1,9327
ε	1,9757	1,9854	1,9908

Chemische Zusammensetzung nach Wunder: $SiO_2 = 28{,}45$, $ZrO_2 = 71{,}80$, $Fe_2O_3 = 0{,}05$, $MnO = 0{,}18$. Der Gehalt von ZrO_2 ist höher, als der Formel $ZrSiO_4$ entspricht. Durch Erhitzen auf 500° wurde eine Probe nahezu farblos und zeigte nun das spez. Gewicht von 4,5834.

YPO_4 Xenotim.

Nur der Analogie halber wird diese Verbindung hinsichtlich der gleichfalls von Vegard untersuchten Struktur hier besprochen [Phil. Mag. vol. **32** (1916) S. 505—518; **33** (1917) S. 395—428]. Struktur genau entsprechend der von Zirkon, also ebenfalls an sich hemimorph tetragonal. $a = 9{,}60$ A.E. $c = 5{,}94$ A.E. Auf den Geraden [110] liegen zu beiden Seiten der P-Atome im Abstande 1,42 A.E. die einen O-Atome, zu beiden Seiten der Y-Atome im Abstande 2,55 A.E. die anderen O-Atome. Die Richtungen wechseln wiederum als [110]

und $[1\bar{1}0]$ von $\frac{1}{4}c$- zu $\frac{1}{4}c$-Ebene. Die Struktur wird als aus PO_2 und YO_2 aufgebaut angesehen. Doch gilt hier genau das Gleiche wie bei Zirkon. Schon im Abstande 1,71 A.E. befinden sich 2 O-Atome von Y entfernt, und diese übernehmen die Bindung zum gleichweit entfernten P-Atom. Auf der entgegengesetzten Seite folgen die O-Atome im Abstand von etwa 2,5 A.E. Das Molekül $[PO_4]Y$ mit der Molekülachse $\parallel c$ und heminorphem Bau tritt also sehr schön heraus.

Die Bindung 1,42 P—O steht senkrecht auf den Ebenen $\{110\}$ der Bindungen 1,71.

***Al_2O_3* Korund.**

Die Strukturuntersuchung von W. H. und W. L. Bragg (loc. cit. S. 108) ist ohne genauere Festlegung der Atomschwerpunktslagen abgebrochen worden. Nach diesen Untersuchungen wäre $\{3\bar{1}\bar{1}\} = \{40\bar{4}1\}$ Einheitsrhomboeder. $\alpha = 30^\circ 24'$, $A = 117^\circ 35'$. Kantenlänge dieses Rhomboeders $= 7{,}13$ A.E. (Dichte zu 4,1 angenommen). Es enthält 4 Al- und 6 O-Atome. Je 2 Al-Gitter sind in bezug auf die Schwerpunktslagen um $\frac{1}{2}\,\frac{1}{2}\,\frac{1}{2}$ gegeneinander verschoben. Die Verschiebung der anderen 2 gegenüber 2 solchen ist ebenfalls parallel zur c-Achse um einen kleineren Betrag. Es scheint das Raumsystem $\mathfrak{D}_{3d}^6$ vorzuliegen. Der Schwerpunkt je zweier Al-Atome würde in der Darstellung von Niggli auf die Punkte $[[0\,0\,0]]$ $[[\frac{1}{2}\,\frac{1}{2}\,\frac{1}{2}]]$ fallen. Die Einzelkoordinaten der Al-Atome sind $[[m\,m\,m]]$ $[[m+\frac{1}{2},\ m+\frac{1}{2},\ m+\frac{1}{2}]]$ $[[\bar{m}\,\bar{m}\,\bar{m}]]$ $[[\bar{m}+\frac{1}{2},\ \bar{m}+\frac{1}{2},\ \bar{m}+\frac{1}{2}]]$. Die O-Atome liegen trisymmetrisch in Ebenen $(111) = (0001)$ um die c-Achse so, daß die Schwerpunkte je dreier O-Atome die Punkte $[[\frac{1}{4}\,\frac{1}{4}\,\frac{1}{4}]]$ bzw. $[[\frac{3}{4}\,\frac{3}{4}\,\frac{3}{4}]]$ sind. Die Einzelatome von Sauerstoff liegen also, der Sechszahl gemäß, auf den Digyren und haben die allgemeinen Koordinaten $[[\frac{1}{4}+x,\ \frac{1}{4}-x,\ \frac{1}{4}]]$, $[[\frac{1}{4},\ \frac{1}{4}+x,\ \frac{1}{4}-x]]$, $[[\frac{1}{4}-x,\ \frac{1}{4},\ \frac{1}{4}+x]]$, $[[\frac{3}{4}-x,\ \frac{3}{4}+x,\ \frac{3}{4}]]$, $[[\frac{3}{4}+x,\ \frac{3}{4},\ \frac{3}{4}-x]]$, $[[\frac{3}{4},\ \frac{3}{4}-x,\ \frac{3}{4}+x]]$. m und x sind die noch näher zu bestimmenden Unbekannten.

Die Dielektrizitätskonstanten wurden mit folgendem Ergebnis von R. Fellinger [Ann. d. Physik (4) 60 (1919), S. 181—195] neu bestimmt:

	für Schwingungen $\perp$ zur Hauptachse	für Schwingungen $\parallel$
Rubin, Siam	13,2663	11,284
Sapphir, farblos, Ceylon	13,168	11,418
Rubin, synthetisch	13,3838	11,0361
Sapphir, synthetisch	12,80	11,029

Von A. Johnsen und K. Veit (Centralbl. für Mineralog. 1918, S. 265—266) ist konstatiert worden, daß bei Pressung von Korund Schiebungen auftreten.

$$K_1 \parallel (111) = (0001) \qquad \sigma_1 = [\bar{2}11]$$
$$K_2 \parallel (\bar{1}11) = (\bar{2}021) \qquad \sigma_2 = [211].$$

Dem entspricht eine künstliche und natürliche Absonderung nach K_1. Anscheinend erhält man auch Schiebungen nach

$$K_1 \parallel (100) = (10\bar{1}1)$$
$$K_2 \parallel (110) = (\bar{1}012).$$

Bei den Schmelzuntersuchungen im System Al_2O — MgO — CaO erhielten G. A. Rankin und H. E. Merwin (Journal Am. Chem. Soc., vol. XXXVIII, 1916, S. 568—588) bei langsamem Abkühlen oft statt Korund eine zweite hexagonale Modifikation von Al_2O_3 mit guter Spaltbarkeit ∥ der Basis. Ihre Dichte ist 3,30. Anwesenheit von etwas MgO befördert die Auskristallisation dieser Form. MgO scheint auch im kristallisierten Zustand etwas damit mischbar zu sein

$$\varepsilon = 1{,}635 - 1{,}650$$
$$\omega = 1{,}677.$$

MgO erniedrigt die Lichtbrechung. Diese zweite Modifikation (β-Korund genannt) ist vermutlich monotrop zum gewöhnlichen bei 2050° (Kanolt) schmelzenden Korund.

Fe_2O_3 Hämatit, Eisenglanz.

Mit Korund hat Bragg auch die Struktur von Hämatit untersucht. Sie scheint der von Al_2O_3 vollkommen zu entsprechen. m und x der Punktlagen auf S. 124 sind auch hier noch nicht mit Sicherheit bekannt.

Einfachstes Elementarrhomboeder von der morphologischen Stellung $\{3\bar{1}\bar{1}\} = \{40\bar{4}1\}$ mit einer Kantenlänge $a = 7{,}63$ A.E. (Dichte = 5,25) $\alpha = 30°19'$ $A = 117°36'$. Es enthält 3 Fe- und 6 O-Atome.

Künstliche Schiebungen erzeugten mit einem Hauptdruck von 10 000 Atm. A. Johnsen und K. Veit (loc. cit. bei Korund)

Gleitfläche	$K_1 \parallel (100) = (10\bar{1}1)$
Zweite Kreisschnittebene	$K_2 = (011) = (\bar{1}012)$
	$\sigma_1 = [\bar{2}11]$ $\sigma_2 = [211]$.

Schwieriger wurden Schiebungen von folgendem Charakter erhalten:

$$K_1 \parallel (111) = (0001) \quad K_2 \parallel (\bar{1}11) = (\bar{2}021)$$
$$\sigma_1 = [\bar{2}11] \quad \sigma_2 = [211].$$

(Siehe auch A. Johnsen, Centralbl. für Mineralog. usw. 1917, S. 433—445.)

Eisenglanzkristalle aus Drusen und Spalten im erzimprägnierten Richterit- und Schefferitskarn von Harstigen beschrieb G. Aminoff (Geolog. For. i Stockh. Forhandl., Bd. 42 [1920], S. 363—367). Die Ausscheidungsfolge ist: Richterit → Rhodonit → Eisenglanz → Kalkspat. Der Habitus der Eisenglanzkristalle ist pyramidal mit: $\{0001\}$, $\{11\bar{2}1\}$, $\{20\bar{2}1\}$, $\{40\bar{4}1\}$, $\{10\bar{1}0\}$. Zwillinge nach $\{11\bar{2}1\}$. Absonderung nach $\{11\bar{2}1\}$ wurde festgestellt, Röntgenbilder zeigten, daß sie mit der Zwillingsbildung nichts zu tun hat.

Eisenglanz in Quarzkristallen beschrieb W. F. Foshag von San Augustine Plain, Soccoro Co. New Mexico. Der Habitus ist dicktafelig, infolge gleich guter Ausbildung +er und —er Rhomboeder entsteht hexagonales Aussehen. Durch dreieckige Streifung auf der Basis wird der trigonale Charakter betont. Formen: $\{0001\}$, $\{10\bar{1}0\}$, $\{10\bar{1}1\}$, $\{20\bar{2}1\}$ $\pm$ $\{11\bar{2}1\}$. (American Mineralogist, vol. 5, 1920, S. 149—150.)

Die Dissoziationsverhältnisse Fe_2O_3 untersuchten R. B. Sosman und J. C. Hostetter (Journal Am. Chem. Soc., vol. 38 I [1916], S. 807—833).

Fe_2O_3 scheint in $Fe_3O_4 + O$ zu dissoziieren, so daß je nach dem Sauerstoffdruck feste Lösungen von Fe_3O_4 in Fe_2O_3 entstehen. Die Mischbarkeit verläuft von Hämatit kontinuierlich bis mindestens 31,8 % des Fe als zweiwertiges Eisen vorhanden sind. Je mehr Fe_3O_4 vorhanden ist, um so dunkler wird die Farbe des Hämatites. Für Hämatit wurde bestimmt $\varepsilon_{700\,\mu\mu} = 2{,}74$. Negative Doppelbrechung $= > 0{,}21$. Absorption für ω sehr wenig größer als für ε. Magnetit ergab $n_{700\,\mu\mu} = 2{,}42$.

Zwischenglieder konnten wegen zunehmender Opakheit nur bis zu 18 % FeO untersucht werden.

% FeO	$\varepsilon_{700\,\mu\mu}$	$\omega - \varepsilon$
0,58	2,74 ——→	0,21
5,60	2,73	
12,99	2,72	
16,11	2,71 ——→	0,16
17,79	2,71	

Der Sauerstoffdruck im Gleichgewicht mit festen Lösungen zwischen Fe_2O_3 und Fe_3O_4 ist aus folgender Tabelle ersichtlich:

% FeO	% des $Fe^{\cdot\cdot}$ vom Gesamteisen	Druck in mm Hg bei 1100°	1200°
0,90	1,0	0,37	5
1,80	2	0,22	3,6
2,71	3	0,17	3,0
4,52	5	0,13	2,6
9,09	10	0,10	2,15
13,70	15	0,092	1,80
18,37	20	0,085	1,55
23,07	25	0,069	1,27
27,83	30	0,052	0,85
31,03	33,33	< 0,005	< 0,04

In gewöhnlicher Luft findet merkbare Dissoziation bei 1100°—1300° statt. Die Deutung der Versuche ist von A. Smits angezweifelt worden. (A. Smits, J. M. Bijvoet, Proc. Amst. **21** [1919], S. 386—400.)

As_2O_3.

An gewöhnlichem Pulver (vermutlich der kubischen Form) bestimmten P. Baxter und Ch. Fr. Hawkins (Journal Am. Chem. Soc. **38** [1916], S. 266 bis 271) die Dichte nach der Schwebemethode.

T	Dichte	Kub. Ausdehnungskoeffizient
50°	3,851	0,00012 (50°–25°)
25°	3,865	0,00011 (25°–0°)
0°	3,874	

$m\,Al_2O_3 \cdot n\,H_2O$.

1. **Diaspor** (M. Waterkamp in N. J. f. Mineralogie usw. Beil.-Bd. XLII, S. 499 bis 546). Fundort: im Trachyttuff von Königswinter am Rhein. Farbe: hellgelb. Symmetrie: rhombisch, Habitus tafelförmig nach (100). Neue Formen

{706} und {201}, mikroskopische Messungen schienen außerdem die Form {796} wahrscheinlich zu machen.

$$110 : 1\bar{1}0 = 86^\circ 30'$$
$$706 : 100 = 53^\circ$$
$$100 : 201 = 38^\circ 30'.$$

Hohe Licht- und Doppelbrechung wurde konstatiert.

2. Mit **Minasit** (O. C. Farrington, Bull. Geolog. Soc. Am. 1912, vol. 23, S. 728) und **Schanjawskit** (T. A. Nikolajewsky, Bull. Ac. Sc. St. Petersburg, 1912, S. 715—726) sind wasserhaltige Al-Oxyde benannt worden. Das erstere stammt aus den Favas von Brasilien, das zweite amorphe, von der Zusammensetzung etwa $Al_2O_3.5\frac{1}{2}H_2O$, wurde auf Spalten des Dolomites in der Gegend von Moskau gefunden. Es handelt sich wohl in beiden Fällen um keine definierten Substanzen, sondern um gelartige Körper.

$Fe_2O_3.H_2O$.

Untersuchungen von E. Posnjak und H. E. Merwin [Am. Journal of Science [4] 47 (1919), S. 311—348.) Unter den natürlichen Mineralien findet man $Fe_2O_3.H_2O$ in 2 Modifikationen:

dem rhombischen Goethit mit $a:b:c = 0,91 : 1 : 0,602$
» » Lepidokrokit » $a:b:c = 0,43 : 1 : 0,64$.

Die Dichte des ersteren wurde zu 4,28, die des letzteren zu 4,09 bestimmt. Strich von Goethit matt orangegelb, von Lepidokrokit matt orange. Brechungsindizes:

	n_α	n_β	n_γ	Pleochroismus
Goethit	2,26	2,394	2,400	schwach
Lepidokrokit	1,94	2,20	2,51	sehr stark

Limonit ist die Gelform mit wechselndem H_2O-Gehalt.

Das faserige Mineral Turgit ist in seiner Zusammensetzung variabel und stellt vielleicht eine feste Lösung von Goethit mit Hämatit dar, mit eingeschlossenem und adsorbiertem Wasser. Schlußfolgerungen auf Grund von Analysenzusammenstellungen, optischen, kristallographischen und thermischen Untersuchungen. Limonit ist eine amorphe Bildung, Turgit wahrscheinlich eine feste Lösung von Goethit und Hämatit mit eingeschlossenem und adsorbiertem Wasser.

$Mn(OH)_2$ Pyrochroit.

Lauediagramme von Pyrochroit aus den Gruben von Långban nahm G. Aminoff (Geolog. För. i Stockh. Forh. 1919, Bd. 41, S. 407—430) auf. Der schwach violette Pyrochroit kristallisiert ditrigonal skalenoedrisch (rhomboedrisch-holoedrisch) mit $a : c = 1 : 1,4004$. Die Pyrochroitdiagramme zeigen sehr starke Annäherung an hexagonale Symmetrie. Hexagonale Translationsgruppe scheint wahrscheinlich zu sein. Hexagonales Elementarparallelepiped mit vermutlich $a = 3,34$ A.E. und $c = 4,68$ A.E. Es enthält (Dichte für Pyrochroit = 3,26) ein Molekül $Mn(OH)_2$. Im orthohexagonalen Elementarparallelepiped sind 2 Mn-, 4 O- und 4 H-Atome. Die Raumgruppe $\mathfrak{D}_{3d}^3$ ist wahrscheinlich. Die Mn-Atome besitzen dann (Terminologie nach Niggli) die Lagen $[0\,0\,0]$, $[[\frac{1}{2}\,\frac{1}{2}\,0]]$ mit der Symmetriebedingung D_{3d}. Die (OH)-Gruppen sitzen auf den Trigyren $[0\,0\,1]_{\frac{1}{3}0}$ und $[0\,0\,1]_{\frac{2}{3}0}$. (Symmetriebedingung $= C_{3v}$.) Die Intensitätsverteilung macht wahrscheinlich, daß die O-Atome der (OH)-Gruppen die Punktlagen:

$[[\frac{1}{3}\,0\,\frac{2}{9}]]$, $[[\frac{5}{6}\,\frac{1}{2}\,\frac{2}{9}]]$, $[[\frac{2}{3}\,0\,\frac{7}{9}]]$, $[[\frac{1}{6}\,\frac{1}{2}\,\frac{7}{9}]]$ (bezogen auf das orthohexagonale Elementarparallelepiped) besitzen. Mit dieser Atomanordnung würde die Spaltbarkeit nach (0001) übereinstimmen. Die meisten Pyrochroitkristalle zeigen nur die Kombination {0001} {11$\bar{2}$0}; auch das entspricht der vorgeschlagenen Struktur. Pyrochroitkristalle, in Luft aufbewahrt, werden nach kurzer Zeit schwarz und undurchsichtig gemäß der Umwandlung

$$2\,Mn(OH)_2 + O = Mn_2O_3.H_2O + H_2O.$$

Lauediagramme solcher in Umwandlung befindlichen Blättchen zeigten Asterismus (Strahlendiagramme). Ebensolche Diagramme entstanden durch Pressung ⊥ (0001).

Eine zweite Modifikation von $Mn(OH)_2$, der Bäckströmit, wurde gleichfalls von G. Aminoff (ibid. 1919, Bd. 41, S. 473—491) beschrieben. Sie findet sich auf den Gruben von Långban, kristallisiert rhombisch mit $a:b:c = 0{,}7393:1:0{,}6918$ und mit den Formen {010}, {110}, {210}, {011}, {021}, {121}, {131}, {151}, {211}. Absonderung ∥ {010} ist vermutlich vorhanden.

Die Kristalle geben auf {010} die Basis-Röntgenogramme des Pyrochroites. Verfasser nimmt an, daß aus der Lösung zuerst eine rhombische Modifikation ausgeschieden wurde, welche beim Fortschreiten des Kristallisationsprozesses instabil und in die Pyrochroitstruktur umgewandelt wird.

$Mg(OH)_2$ Brucit.

Lauediagramme von Brucit (manganhaltig, bis 10,46 % MnO) von Långbanshyttan studierte G. Aminoff (loc. cit. bei Pyrochroit). Sie entsprechen denen von Pyrochroit, doch sind sie deutlicher trigonal in der Intensitätsverteilung. Aus dem Achsenverhältnis $a:c = 1:1{,}5208$ berechnen sich bei gleicher Struktur:

a (hexagonal) $= b$ (orthohexagonal) $= 3{,}13$ A.E.
c $= 4{,}75$ A.E.

Lage der (OH)-Gruppen vermutlich wenig verschieden von der in Pyrochroit.

Metabrucit (kristallographischer Abbau von Brucit zu MgO) und gepreßter Brucit zeigten Asterismus im Lauediagramm, wie schon Rinne dargetan hat.

Druck von Breitkopf & Härtel in Leipzig.

VII. Das „reziproke Gitter“ in der Strukturtheorie.

Von

P. P. Ewald in München

(Mit 8 Figuren im Text.)

Durch die Erforschung des Feinbaues der Kristalle mit Röntgenstrahlen haben die mathematischen Untersuchungen über Kristallstruktur den spekulativen Charakter verloren, der ihnen früher in den Augen mancher Forscher anhängen mochte. Auch ist die Anzahl derer, die sich mit Strukturtheorie befassen, seit der Laueschen Entdeckung von 1912 viel größer geworden und man wird jetzt geneigter sein, als vordem, eigene Methoden auszubilden, die den Zwecken der Strukturtheorie angepaßt sind. Darum dürfte es nicht ungelegen sein, hier teils zusammenfassend, teils fortführend eine Methode darzustellen, die sich schon auf physikalischem Gebiet, nämlich bei der Untersuchung der Interferenzerscheinungen mit Röntgenstrahlen, bewährt hat, die Methode des »reziproken Gitters«.

Der erste Teil der vorliegenden Arbeit enthält keine neuen Ergebnisse. Er bringt die Bekanntschaft mit dem reziproken eines einfachen Translationsgitters. Mögen diejenigen, denen die Darstellung mit Vektoren ungewohnt ist, die ersten §§ benutzen, um Sätze, die ihnen vielleicht in Determinantenschreibweise geläufig sind, in der prägnanten Kurzschrift der Vektoralgebra wiederzufinden. Ich habe mich nicht entschließen können, auf die Erleichterungen, die die vektorielle Ausdrucksform für jeden, der sie kennt, mit sich bringt, zu verzichten. § 1 bringt einen Vergleich zwischen den »reziproken« und den verschiedenen »polaren« Achsen (Bravais, Grassmann). Das Ende des ersten Teiles bildet eine kurze formale Darstellung der Röntgeninterferenzen, auf welche später Bezug genommen wird.

Teil II ist neu und man kann sagen, nur vorläufig abgeschlossen. Er bringt die Ausdehnung der Methode auf zusammengesetzte Gitter, die mancherlei Überraschendes zeitigt, das sich aber im ganzen zu einem schönen System abzurunden verspricht. Rein geometrisch ist der Ausgangspunkt, durch

rein geometrische Gesichtspunkte ist der Gedankengang geleitet — und plötzlich, das ist das Erstaunliche, ist ein reziprokes Gitter entstanden, das im engsten Zusammenhang mit den Angaben steht, die uns zunächst bei Erforschung der Struktur mit Röntgenstrahlen geliefert werden. So ist es wohl nicht vermessen, die Hoffnung auszusprechen, daß sich mit Hilfe des reziproken Gitters ein sicherer Weg finden lassen wird, der von den Meßergebnissen mit Röntgenstrahlen zu der Kristallstruktur hinüberführt — ein Übergang, der bisher trotz mannigfacher Hilfsmittel, nur in den einfachsten Fällen zwangläufig erfolgen konnte, in verwickelteren Fällen jedoch eines eigenen Spürsinnes bedurfte. Doch schließt diese Arbeit, nachdem sie das praktisch interessierende Problem gehörig formuliert hat, ohne seine Lösung zu geben, die einer späteren Arbeit vorbehalten sei.

Teil I. Das reziproke eines einfachen Gitters.

§ 1. Die reziproken Kristallachsen.

Ein Kristall sei auf drei Achsen bezogen, die wir nach Richtung und Länge durch drei Vektoren[1]) $\mathfrak{a}_1 \mathfrak{a}_2 \mathfrak{a}_3$ darstellen.

Zu dem System der $\mathfrak{a}_i$ wird in der Vektorrechnung das System der »reziproken Vektoren« $\mathfrak{b}_i$ definiert (Gibbs)[2]) durch folgende Eigenschaften. Es ist

$$(1)\qquad (\mathfrak{a}_i \mathfrak{b}_k) = 0, \qquad (\mathfrak{a}_i \mathfrak{b}_i) = 1 \qquad (i, k = 1, 2, 3).$$

Die erste Gleichung sagt aus, daß jeder Vektor $\mathfrak{b}_k$ auf zwei Vektoren $\mathfrak{a}_i$ senkrecht steht, denn diese Tatsache bedeutet das Verschwinden des skalaren Produktes. Die $\mathfrak{b}_i$ bilden also zu den $\mathfrak{a}_i$ die Polarecke. Die zweite der Gl. (1) gibt hingegen die Normierung von $\mathfrak{b}_i$; dieses soll so lang gewählt werden, daß seine Projektion auf die Richtung $\mathfrak{a}_i$ die Länge $1/a_i$ hat, wenn wie üblich a_i die Länge des Vektors $\mathfrak{a}_i$ bedeutet. Durch diese Art der Normierung unterscheiden sich die »reziproken« von den seit Bravais' Zeiten für strukturtheoretische Zwecke wohlbekannten polaren Achsen, wie weiter unten hervorgehoben werden wird.

1) Als Einführung in die Vektorrechnung sei R. Gans, Vektoranalysis (Teubner 1920) empfohlen, der dieselben Bezeichnungen verwendet, wie wir: $|\mathfrak{a}|$ oder a für den Betrag (Länge) eines Vektors, $(\mathfrak{a}\mathfrak{b})$ für das skalare Produkt $= a \cdot b \cdot \cos(\mathfrak{a}, \mathfrak{b})$, $[\mathfrak{a}\mathfrak{b}]$ für das Vektorprodukt = Vektor senkrecht auf $\mathfrak{a}$ und $\mathfrak{b}$ von der Länge $a \cdot b \cdot \sin(\mathfrak{a}, \mathfrak{b})$.

2) Gibbs-Wilson, Vectoranalysis, New York 1902. In deutschen Lehrbüchern finden sich die reziproken Vektoren ausführlich nur in C. Runges vorzüglicher Vektoranalysis (Hirzel 1919), jedoch mit etwas von der unseren abweichender Bezeichnungsweise. Die Rungeschen Bezeichnungen, die auf den Schöpfer der Vektorrechnung, G. H. Grassmann (den Sohn des später zu erwähnenden Kristallographen) zurückgehen, sind zweifellos konsequenter als die im Text gebrauchte Form. Jedoch ist diese durch die Verwendung in der Enzyklop. d. math. Wiss. sanktioniert und weitverbreitet und genügt trotz größerer Einfachheit den meisten physikalischen Bedürfnissen.

Auf Grund der Eigenschaften (1) läßt sich leicht der Ausdruck der $\mathfrak{b}_i$ durch die $\mathfrak{a}_i$ finden, nämlich:

$$(2) \qquad \mathfrak{b}_1 = \frac{[\mathfrak{a}_2 \mathfrak{a}_3]}{(\mathfrak{a}_1 [\mathfrak{a}_2 \mathfrak{a}_3])}, \text{ und zykl. Vertauschungen.}$$

Man bestätige hieran die Gl. (1) und das über die Richtung der Achsen gesagte und beachte sodann, daß

$$(2') \qquad (\mathfrak{a}_1 [\mathfrak{a}_2 \mathfrak{a}_3]) = (\mathfrak{a}_2 [\mathfrak{a}_3 \mathfrak{a}_1]) = (\mathfrak{a}_3 [\mathfrak{a}_1 \mathfrak{a}_2]) = v_a$$

das Volumen des Parallelepipeds bedeutet, welches von den Achsen $\mathfrak{a}_i$ als Kanten gebildet wird. Man hat also

$$(2'') \qquad \mathfrak{b}_1 = \frac{1}{v_a} [\mathfrak{a}_2 \mathfrak{a}_3], \qquad \mathfrak{b}_2 = \frac{1}{v_a} [\mathfrak{a}_3 \mathfrak{a}_1], \qquad \mathfrak{b}_3 = \frac{1}{v_a} [\mathfrak{a}_1 \mathfrak{a}_2].$$

Die Achsensysteme $\mathfrak{a}_i$ und $\mathfrak{b}_i$ stehen in einem reziproken Verhältnis, d. h. so gut wie die $\mathfrak{b}_i$ als reziproke zu den $\mathfrak{a}_i$, können diese als reziproke zu den $\mathfrak{b}_i$ angesehen werden. Aus der vollkommenen Symmetrie der Gl. (1) in $\mathfrak{a}$ und $\mathfrak{b}$ folgt sofort, daß ebenso wie Gl. (2') auch gelten muß:

$$(3) \qquad \mathfrak{a}_1 = \frac{1}{v_b} [\mathfrak{b}_2 \mathfrak{b}_3], \qquad \mathfrak{a}_2 = \frac{1}{v_b} [\mathfrak{b}_3 \mathfrak{b}_1], \qquad \mathfrak{a}_3 = \frac{1}{v_b} [\mathfrak{b}_1 \mathfrak{b}_2],$$

wobei

$$(3') \qquad v_b = (\mathfrak{b}_1 [\mathfrak{b}_2 \mathfrak{b}_3]) = \cdots \text{ (zykl. Vert.)}$$

das von den $\mathfrak{b}_i$ aufgespannte Volum ist. Für sein Verhältnis zu v_a ergibt sich, wenn man in (3') $\mathfrak{b}_1$ gemäß (2) ersetzt und das skalare Produkt aus zwei Vektorprodukten unter Beachtung von (1) ausführt[1]):

$$(4) \qquad v_a \cdot v_b = 1 .$$

Die Normierung bewirkt, daß die Volumina von Ecke und reziproker Ecke reziprok sind.

Durch die Gl. (1) oder (2) sind die Dimensionen festgelegt: haben die Kristallachsen die Dimension von Längen, so sind die reziproken Achsen Vektoren von der Dimension 1 : Länge.

Bravais hat die Definition seiner polaren Achsen so eingerichtet, daß diese die gleiche Dimension bekommen, wie die Kristallachsen $\mathfrak{a}_i$ selbst. Nennen wir sie etwa $\mathfrak{m}_i$, so ist ihre vektorielle Darstellung:

$$\mathfrak{m}_1 = \frac{[\mathfrak{a}_2 \mathfrak{a}_3]}{\sqrt[3]{v_a}}, \cdots$$

A. Johnsen bemerkt[2]), daß die Division durch $\sqrt[3]{v_a}$ für die Netzdichtebestimmungen (sowie für die anderen geometrischen Anwendungen) eine unnötige Komplizierung ist und schlägt ein Polargitter aus

$$[\mathfrak{a}_2 \mathfrak{a}_3], \cdots$$

vor. In diesem haben die polaren Achsen die Dimension (Länge)^2.

1) Es ist: $([\mathfrak{a}\mathfrak{b}][\mathfrak{c}\mathfrak{d}]) = (\mathfrak{c}\mathfrak{a})(\mathfrak{d}\mathfrak{b}) - (\mathfrak{d}\mathfrak{a})(\mathfrak{c}\mathfrak{b})$.

2) A. Johnsen, Kristallstruktur, Fortschr. Min. Krist. Petrogr. V, S. 17—130, 1916.

Schließlich sind die reziproken Achsen noch mit den J. G. Grassmannschen Achsen zu vergleichen. Sie bestehen nach Th. Liebischs Darstellung[1]) in folgendem: Man gebe den neuen Achsen die Richtungen der Normalen $\nu_1 \nu_2 \nu_3$ auf den Ebenen $(\mathfrak{a}_2, \mathfrak{a}_3)$ usw. und messe auf ihnen in den Einheiten

$$\alpha_1 = \frac{\sin \nu_2 \nu_3}{a_1}, \cdot$$

Durch diese Vorschrift kommt man zu Achsenvektoren $\mathfrak{n}_1, \mathfrak{n}_2, \mathfrak{n}_3$, welche sich in vektorieller Schreibweise so darstellen lassen:

$$\mathfrak{n}_1 = \frac{\mathfrak{b}_1}{|\mathfrak{b}_1|} \cdot \frac{|[\mathfrak{b}_2 \mathfrak{b}_3]|}{|\mathfrak{b}_2||\mathfrak{b}_3|} \cdot \frac{1}{a_1}, \; \dots$$

Denn der erste Faktor der rechten Seite drückt einen Einheitsvektor der Richtung ν_1 aus, während der Rest des Ausdrucks offenbar gleich α_1 ist. Ersetzen wir darin das Vektorprodukt nach (3), so ist

$$\mathfrak{n}_1 = \mathfrak{b}_1 \frac{v_b}{|\mathfrak{b}_1||\mathfrak{b}_2| \cdot \mathfrak{b}_3|}, \; \dots$$

Die J. G. Grassmannschen Achsen sind somit bis auf einen dimensionslosen und den drei Achsen gemeinsamen Faktor in der Normierung gleich den reziproken Achsen.

Wie man aus der Existenz so zahlreicher verschiedener Normierungen sieht, hat es in dieser Hinsicht an durchgreifenden Gesichtspunkten gefehlt. Indem wir die Reziprozität in dem Verhältnis zwischen primären und polaren Achsen in den Vordergrund rücken, führen wir eine abweichende Normierung ein, welche den reziproken Achsen die Eigentümlichkeit verleiht: die reziproken von den reziproken sind die ursprünglichen Achsen. (Bei den anderen Polarachsen treten noch Faktoren hinzu.) Bezeichnen wir symbolisch den Übergang von Primär- zu Polarachsen mit R, so ist

$$(5) \qquad (\mathfrak{b}_i) = R(\mathfrak{a}_i), \qquad RR(\mathfrak{a}_i) \equiv (\mathfrak{a}_i) \text{ oder } RR \equiv 1 .$$

Primäre und reziproke Achsen bilden eine Gruppe.

§ 2. Das reziproke Gitter.

Wir verstehen unter einem Gitter zunächst ein »einfaches« Gitter, d. h. ein solches, dessen »Basis« nur aus einem Atom besteht. Ein einfaches Gitter läßt sich stets durch affine Verzerrung aus dem triklinen Bravaisschen Gitter gewinnen —, was auch als Definition des einfachen Gitters gelten mag.

---

1) Enzykl. math. Wissensch. V, 1, 3, S. 413.

Seien $\mathfrak{a}_i$ primitive Translationen eines einfachen Gitters, welches wir als das Primärgitter bezeichnen. Wir gewinnen aus dieser einen Angabe alle Kenntnis des Gitters, wenn wir uns die Fahrstrahlen zu den Gitterpunkten — am besten in vektorieller Form — hinschreiben:

$$\mathfrak{R}_l = l_1 \mathfrak{a}_1 + l_2 \mathfrak{a}_2 + l_3 \mathfrak{a}_3 = \sum_i l_i \mathfrak{a}_i. \tag{6}$$

Neben den Koordinaten der Gitterpunkte verlangen wir aber auch die Richtungen der Netzebenen zu kennen. Eine solche mit den Millerschen Indizes h_1, h_2, h_3 hat mit den Achsen die Durchstoßpunkte gemein, deren Fahrstrahlen proportional zu $\mathfrak{a}_1/h_1, \mathfrak{a}_2/h_2, \mathfrak{a}_3/h_3$ sind. Ihre Normalenrichtung erhalten wir durch das Vektorprodukt aus den beiden ihr parallel gelegenen Vektoren (Fig. 1)

Fig. 1.

$$\overrightarrow{12} = \frac{\mathfrak{a}_2}{h_2} - \frac{\mathfrak{a}_1}{h_1}$$

und

$$\overrightarrow{23} = \frac{\mathfrak{a}_3}{h_3} - \frac{\mathfrak{a}_2}{h_2}.$$

Dies Produkt ist:

$$[\overrightarrow{12}, \overrightarrow{23}] = \frac{[\mathfrak{a}_2 \mathfrak{a}_3]}{h_2 h_3} - \frac{[\mathfrak{a}_1 \mathfrak{a}_3]}{h_1 h_3} + \frac{[\mathfrak{a}_1 \mathfrak{a}_2]}{h_1 h_2} = \frac{v_a}{h_1 h_2 h_3} \{h_1 \mathfrak{b}_1 + h_2 \mathfrak{b}_2 + h_3 \mathfrak{b}_3\}.$$

Wir benutzen nun die Achsen $\mathfrak{b}_i$ als primitive Translationen zur Herstellung des »reziproken Gitters« und bezeichnen mit $\mathfrak{h}$ den Fahrstrahl vom Anfangspunkt zu einem Gitterpunkt dieses Gitters:

$$\mathfrak{h} = h_1 \mathfrak{b}_1 + h_2 \mathfrak{b}_2 + h_3 \mathfrak{b}_3 = \sum_i h_i \mathfrak{b}_i. \tag{7}$$

So gewinnen wir den von den Polargittern her bekannten Satz: **der Fahrstrahl zum Gitterpunkt $h_1 h_2 h_3$ des reziproken Gitters hat die Richtung der Normalen der Netzebene mit den Millerschen Indizes $h_1 h_2 h_3$ im Primärgitter.**

Betrachten wir den kürzesten Fahrstrahl $\mathfrak{h}^*$ von gegebener Richtung. Für ihn sind $h_1^* h_2^* h_3^*$ teilerfremd. Seine Länge hat eine einfache Bedeutung. Die Gleichung einer Ebene von der Normalenrichtung $\mathfrak{n}$ (Einheitsvektor), die im Abstand d vom Nullpunkt vorbeigeht, heißt in Vektorschreibweise, wenn $\mathfrak{r}$ die laufenden Koordinaten zusammenfaßt:

$$(\mathfrak{n}\,\mathfrak{r}) = d.$$

Suchen wir diejenige zu $\mathfrak{h}^*$ senkrechte Ebene auf, welche der durch den Nullpunkt $\mathfrak{R}_l = 0$ gehenden Ebene benachbart ist, so haben wir für $\mathfrak{n}$ zu setzen $\mathfrak{h}^*/|\mathfrak{h}^*|$ und entnehmen als Netzebenenabstand d^* den kleinsten Wert, den das skalare Produkt

$$\frac{1}{|\mathfrak{h}^*|}(\mathfrak{h}^*\mathfrak{R}_l) = \frac{1}{|\mathfrak{h}^*|}\{h_1{}^*l_1 + h_2{}^*l_2 + h_3{}^*l_3\} = \frac{1}{|\mathfrak{h}^*|}\sum_i (h^*{}_i l_i)$$

annehmen kann, wenn nicht gleichzeitig $l_1 = l_2 = l_3 = 0$ ist. Da $h_1{}^* h_2{}^* h_3{}^*$ keinen gemeinsamen Teiler haben, sind mit dem Zähler alle ganzen Zahlen darstellbar und der kleinste Wert ist

$$d^* = 1 : |\mathfrak{h}^*|. \tag{8}$$

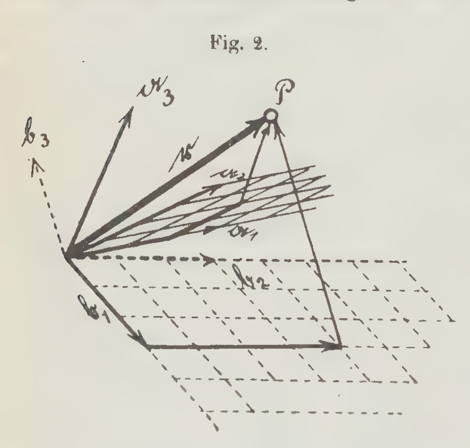
Der Fahrstrahl zum ersten Gitterpunkt einer gegebenen Richtung im reziproken Gitter ist gleich dem Reziproken des Abstandes der entsprechenden Netzebenen im Primärgitter.

Hiernach scheinen nur die jeweils kürzesten Fahrstrahlen im reziproken Gitter eine eigentliche geometrische Bedeutung zu haben. Denn den Längen der Fahrstrahlen zu zweiten, dritten, . . . Gitterpunkten würden im Primärgitter Netzebenen vom halben, drittel, . . . Abstand entsprechen, welche nicht vorhanden sind.

§ 3. Parallele und orthogonale Komponenten im schiefwinkligen Gitter.

Um einen Vektor, z. B. den Fahrstrahl $\mathfrak{r}$ zahlenmäßig festzulegen, bedarf es der Angabe von drei Komponenten nach drei bekannten nicht in eine Ebene fallenden Richtungen. Im schiefwinkligen Gitter gibt es zwei verschiedene ausgezeichnete Arten, diese Komponentenzerlegung vorzunehmen. Entweder nämlich können wir den Vektor in drei zu den Gitterachsen $\mathfrak{a}_i$ parallele Anteile aufspalten, oder in drei zu den drei Achsenebenen senkrechte. Fig. 2 soll die beiden Zerlegungen erläutern. Natürlich könnten auch beliebige andere Richtungen zur Komponentenbildung herangezogen werden, die genannten Arten haben jedoch den Vorteil voraus, daß die Zahlenwerte der Komponenten sich besonders einfach transformieren, wenn der gleiche Vektor statt auf die $\mathfrak{a}_i$ auf drei aus den $\mathfrak{a}_i$ durch eine lineare Transformation hervorgehende neue Achsen $\mathfrak{c}_i$ bezogen werden soll (vgl. unten).

Fig. 2.



Bei der Komponentenbildung und Transformation zeichnen sich die reziproken Achsen vor den mit andern Faktoren definierten polaren Achsen durch größte Einfachheit aus. Die Komponenten des Vektors $\mathfrak{r}$ erhält man

z. B. nach folgendem allgemeinen Satz der Vektorrechnung: sind $\mathfrak{a}_i$ und $\mathfrak{b}_i$ zueinander reziprok, so gilt die identische Darstellung[1]) für $\mathfrak{r}$:

$$\mathfrak{r} = \mathfrak{a}_1(\mathfrak{r}\mathfrak{b}_1) + \mathfrak{a}_2(\mathfrak{r}\mathfrak{b}_2) + \mathfrak{a}_3(\mathfrak{r}\mathfrak{b}_3) = \mathfrak{b}_1(\mathfrak{r}\mathfrak{a}_1) + \mathfrak{b}_2(\mathfrak{r}\mathfrak{a}_2) + \mathfrak{b}_3(\mathfrak{r}\mathfrak{a}_3). \qquad (9)$$

Wir haben hier bereits die achsenparallele bzw. achsenebenen-orthogonale Darstellung vor uns. Die (skalaren) Komponenten ϱ erhalten wir, indem wir setzen[2]):

$$\mathfrak{r} = \sum \varrho_i^{(a)} \mathfrak{a}_i = \sum_i \varrho_i^{(b)} \mathfrak{b}_i,$$

durch Vergleich zu

$$\varrho_i^{(a)} = (\mathfrak{r}\mathfrak{b}_i); \qquad \varrho_i^{(b)} = (\mathfrak{r}\mathfrak{a}_i).$$

Das Verhalten der Komponenten gegenüber Transformationen wird ersichtlich, wenn wir neue Achsen $\mathfrak{c}_i$ einführen durch ein lineares Gleichungssystem, das gleich mit seiner Auflösung hingeschrieben werde:

$$\mathfrak{c}_i = \sum_k \gamma_k^i \mathfrak{a}_k; \qquad \mathfrak{a}_i = \sum_k \alpha_k^i \mathfrak{c}_k. \qquad (9')$$

Zu den $\mathfrak{c}_i$ gehören reziproke, die etwa $\mathfrak{d}_i$ genannt seien. Welches sind die Komponenten von $\mathfrak{r}$ (achsenparallel und ebenenorthogonal) im $\mathfrak{c}_i$-System? Wir nennen sie ϱ_i^c und ϱ_i^d und haben offenbar aus

$$\varrho_i^c = (\mathfrak{r}\mathfrak{d}_i), \qquad \varrho_i^d = (\mathfrak{r}\mathfrak{c}_i)$$

den Satz: die neuen Orthogonalkomponenten gehen aus den alten durch die gleiche Substitution hervor, wie die neuen Achsen aus den alten; die neuen Parallelkomponenten durch die gleiche Substitution, wie die neuen reziproken Achsen aus den alten reziproken.

Die Transformation der reziproken Achsen ist aber leicht zu erhalten. Schreiben wir uns nach der obigen identischen Vektordarstellung (9) die Bedeutung der Substitutionskoeffizienten α_k^i der Gleichung (9′) auf,

$$\alpha_k^i = (\mathfrak{a}_i \mathfrak{d}_k),$$

so entnehmen wir der Identität

$$\mathfrak{d}_i = \sum_k \mathfrak{b}_k(\mathfrak{d}_i \mathfrak{a}_k) = \sum_k \alpha_i^k \mathfrak{b}_k$$

den Satz: Die Reziproken zu $\mathfrak{c}_i$ werden aus den Reziproken zu $\mathfrak{a}_i$ erhalten, indem man das Koeffizientenschema umkehrt, das die $\mathfrak{a}_i$ aus den $\mathfrak{c}_i$ liefert.

1) Zu entnehmen aus der Doppelgleichung

$$[[\mathfrak{r}\mathfrak{a}_1][\mathfrak{a}_2\mathfrak{a}_3]] = \mathfrak{a}_2(\mathfrak{a}_3[\mathfrak{r}\mathfrak{a}_1]) - \mathfrak{a}_3(\mathfrak{a}_2[\mathfrak{r}\mathfrak{a}_1]) = \mathfrak{a}_1(\mathfrak{r}[\mathfrak{a}_2\mathfrak{a}_3]) - \mathfrak{r}(\mathfrak{a}_1[\mathfrak{a}_2\mathfrak{a}_3]).$$

2) Die elegantere Schreibweise wäre die in der allgemeinen Relativitätstheorie übliche: primäre Achsen $\mathfrak{a}_i$, reziproke Achsen $\mathfrak{a}^i$, achsenparallele Komponenten ϱ^i, orthogonale ϱ_i; ferner Summation über alle doppelt vorkommenden Indizes, ohne daß das Summenzeichen geschrieben würde. Also: $\mathfrak{r} = \varrho^i \mathfrak{a}_i = \varrho_i \mathfrak{a}^i$ usw. Doch gehört zur schnellen Auffassung dieser Schreibweise einige Übung, ich habe deshalb keinen Gebrauch davon gemacht.

§ 4. Reziprokes Gitter und Fourierentwicklung.

Das hervorstechende Merkmal des Kristallgitters ist seine Periodizität. Viele Ortsfunktionen im Gitterraum werden deshalb ebenfalls rein periodisch, andere lassen sich durch Abspaltung von Faktoren oder additiven Größen auf periodische reduzieren (vgl. unten das optische Feld). Periodische Funktionen werden im ganzen Raum durch Fourierreihen dargestellt, die aus diesem Grund von besonderer Bedeutung in der Gittertheorie sind.

Das reziproke Gitter gestattet, den Ausdruck der Fourierreihe in invarianter und besonders anschaulicher Form aufzustellen, wie hier angedeutet werden mag.

Wir betrachten zunächst eine »eindimensionale« Fourierentwicklung, die wir in folgender Form am einfachsten schreiben:

$$f(x) = \frac{1}{a} \sum_{-\infty}^{+\infty} A_h e^{2\pi i h \frac{x}{a}}. \tag{10}$$

h ist der Summenzeiger, A_h der Fourierkoeffizient und a der Entwicklungsbereich. Die Periodizität der Darstellung erhellt, wenn man x um ein beliebiges ganzes Vielfaches n von a vermehrt: jedes Summenglied multipliziert sich mit dem Faktor $e^{2\pi i h n}$, der 1 ist. Die Summation geht von $-\infty$ bis $+\infty$; durch Zusammenfassung der Glieder mit $-h$ und $+h$ erhält man die Summe in der üblichen Form mit cos- und sin-Funktionen.

Das einzelne Glied in (10) stellt eine Welle dar, deren Wellenlänge a/h beträgt. Denken wir an die Saite von der Länge a, auf welche diese Darstellung oft angewandt wird, so bedeutet dies Glied ihre h^{te} Oberschwingung, A_h deren Amplitude. Um diese aus der gegebenen Funktion f zu gewinnen, multipliziert man bekanntlich die Gl. (10) mit $e^{-2\pi i h' \frac{x}{a}}$ und integriert von $x = 0$ bis $x = a$: die Integrale der Summenglieder sind Null bis auf das Glied, für welches $h' = h$ ist und es bleibt

$$A_h = \int_0^a f(x)\, e^{-2\pi i h \frac{x}{a}}\, dx. \tag{10'}$$

Wir wollen die Form der Fourierreihe im eindimensionalen Fall so darstellen, daß sie ohne weiteres auf beliebige mehrdimensionale Gebiete übertragen werden kann. Dazu formulieren wir die obigen Tatsachen so:

Der Entwicklungsbereich $0 \ldots a$ wird dargestellt durch einen Vektor $\mathfrak{a}$ des eindimensionalen Gebietes. Seine Länge a fassen wir als »Inhalt« auf und schreiben demgemäß auch v_a dafür. Wir konstruieren den zu $\mathfrak{a}$ reziproken Vektor $\mathfrak{b}$, der zur Erfüllung der Definitionsbedingung $(\mathfrak{a}\mathfrak{b}) = 1$ gleichen Sinn wie $\mathfrak{a}$, aber die Länge $1/a$ haben muß. Mit $\mathfrak{b}$ führen wir das »reziproke Gitter« auf, zu dessen Punkten die Fahrstrahlen $\mathfrak{h} = h\mathfrak{b}$

(h ganzzahlig) führen. Fassen wir schließlich x als den eindimensionalen Fahrstrahl $\mathfrak{r}$ auf, so lautet die Fourierentwicklung

$$(11)\qquad f(\mathfrak{r}) = \frac{1}{v_a}\sum_h A_h e^{2\pi i(\mathfrak{h}\mathfrak{r})}; \qquad A_h = \int f(\mathfrak{r})\, e^{-2\pi i(\mathfrak{h}\mathfrak{r})}\, dv.$$

Die Summe ist über alle Punkte des reziproken Gitters, die Integration über alle »Volumelemente« dv des Entwicklungsbereichs zu erstrecken.

Diese Fassung der Fourierentwicklung gilt auch für zwei-, drei- und mehrdimensionale Gebiete, und zwar einerlei, ob diese rechtwinklig oder schiefwinklig abgegrenzt sind. Vergleicht man hiermit die wenig übersichtlichen Determinanten, die für schiefwinkliges Entwicklungsgebiet bei Benutzung von Koordinaten statt Vektoren auftreten, so erkennt man klar den Vorteil, den die Gewöhnung an die vektorielle Ausdrucksform und ihre geometrische Grundlage, das reziproke Gitter, mit sich bringt.

Im dreidimensionalen durch drei Vektoren $\mathfrak{a}_i$ bestimmten Entwicklungsgebiet gilt insbesondere für die Darstellung einer Funktion f von $\mathfrak{r} = (x, y, z)$: Man bilde die reziproken Achsen $\mathfrak{b}_i$, aus ihnen das Gitter mit dem Fahrstrahl $\mathfrak{h}$ der Gleichung (7). $\mathfrak{h}$ übernimmt die Rolle der Wellennormalen für das einzelne Glied der Fourierentwicklung, denn dieses hat konstante Werte auf den Ebenen $(\mathfrak{h}\mathfrak{r}) =$ konst., die senkrecht zu $\mathfrak{h}$ stehen. Die Summe über alle Punkte des reziproken Gitters ist natürlich eine dreifach unendliche und der Index h am Entwicklungskoeffizienten repräsentiert ein Indextripel (h_1, h_2, h_3).

Warum gerade $\mathfrak{h}$ auftreten muß, erkennen wir in der auch für das folgende ungemein wichtigen Eigenschaft dieses Vektors: Sei nach (6) $\mathfrak{R}_l$ der Fahrstrahl zu einem Punkt des Primärgitters, so hat das skalare Produkt $(\mathfrak{h}\mathfrak{R}_l)$ den Wert

$$(12)\qquad (\mathfrak{h}\mathfrak{R}_l) = \left(\sum_i h_i \mathfrak{b}_i \cdot \sum_k l_k \mathfrak{a}_k\right) = h_1 l_1 + h_2 l_2 + h_3 l_3 = \sum_i h_i l_i.$$

Es ist also unter allen Umständen ganzzahlig. Infolgedessen ändert das einzelne Glied der Reihe (11) den Wert nicht, wenn statt $\mathfrak{r}$, $\mathfrak{R}_l + \mathfrak{r}$ gesetzt wird. Das Auftreten von $\mathfrak{h}$ ist durch die Periodizität bedingt.

Eine besondere Anwendung können diese allgemeinen Bemerkungen hier hinsichtlich der Röntgenstrahlinterferenzen finden[1]. Es breite

[1] Wir stellen uns bei dieser kurzen Darlegung, welche die Grundlage für die Strukturermittlung vorführen soll, auf den Boden des Laueschen Ansatzes, daß allein die Primärwelle Veranlassung zur Aussendung von Kugelwellen durch die Atome gibt. Wie dieser Ansatz zur Befriedigung der dynamischen Bedingungen im Kristall zu erweitern ist, siehe Ann. d. Phys. **54** (1917), S. 519.

sich eine ebene monochromatische Welle (Primärstrahl) im Kristall aus, deren Feld von der Form

$$(13) \qquad e^{-i\omega t + i(\mathfrak{k}_1 \mathfrak{r})}$$

sein wird. (ω = Frequenz = Schwingungszahl in 2π Sekunden, $\mathfrak{k}_1$ = Ausbreitungsvektor = Vektor von der Richtung der Wellennormalen und der Länge $\omega/q = \frac{2\pi}{\lambda}$, wo q die Phasengeschwindigkeit, λ die Wellenlänge bedeutet.) Unter dem Einfluß der sukzessiven Anregung durch diesen Primärstrahl entsteht im (unbegrenzt gedachten) Kristall zwar nicht ein rein periodisches Feld, wohl aber stehen zwei Gitterzellen unter der Wirkung identischer Kräfte, wenn man sie zu Zeiten vergleicht, in denen die Phase des erregenden Primärfeldes dieselbe ist: das gesamte Feld wird periodisch bis auf einen Faktor $e^{i(\mathfrak{k}_1 \mathfrak{r})}$, der die allmähliche Ausbreitung der Erregung berücksichtigt. Dieser Faktor muß also vor die rein periodische Fourierreihe treten, so daß wir für das Feld — bis auf den Faktor $e^{-i\omega t}$ — erhalten:

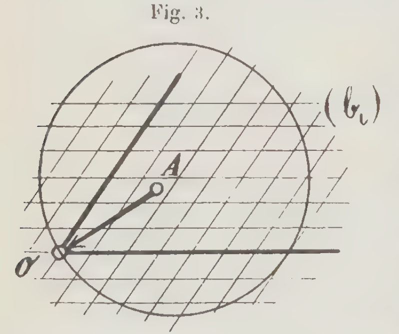
$$(13') \quad \mathfrak{F} = e^{i(\mathfrak{k}_1 \mathfrak{r})} \frac{1}{v_a} \sum_h A_h e^{2\pi i(\mathfrak{h}\mathfrak{r})} = \frac{1}{v_a} \sum_h A_h e^{2\pi i\left(\mathfrak{h} + \frac{\mathfrak{k}_1}{2\pi}, \mathfrak{r}\right)} = \frac{1}{v_a} \sum_h A_h e^{i(\mathfrak{K}_h, \mathfrak{r})}.$$

Das Feld besteht also aus Wellen, deren Ausbreitungsvektoren $\mathfrak{K}_h$ durch

$$(13'') \qquad \frac{1}{2\pi} \mathfrak{K}_h = \mathfrak{h} + \frac{\mathfrak{k}_1}{2\pi}$$

gegeben sind. Stellt Fig. 3 das reziproke Gitter (in zwei Dimensionen) dar und ist $\overrightarrow{AO} = \frac{\mathfrak{k}_1}{2\pi}$, so sind die Vektoren $\frac{1}{2\pi}\mathfrak{K}_h$ die Verbindungen von A zu den sämtlichen Punkten des Gitters.

Fig. 3.



Das soweit Gesagte gilt für beliebige Wellenlängen, also auch für optische Felder, ja auch für die Fourierzerlegung des (rein periodischen) elektrostatischen Potentials (als Grenzfall bei Wellenlänge ∞). Wollen wir den Zusammenhang mit den Röntgeninterferenzen sehen, so müssen wir die Tatsache hinzunehmen, welche aus der Feldberechnung folgt, daß die Fourierkoeffizienten A_h um so größer werden, je mehr sich die Ausbreitungsgeschwindigkeit der Wellen dem Vakuumwerte c ($= 3 \cdot 10^{10}$ cm/sec) nähert. Für die Ausbreitungsvektoren $\mathfrak{K}$ bedeutet dies, daß ihre Längen annähernd gleich der von $\mathfrak{k}_1$ sein müssen, damit die Wellen stark hervortreten (es findet eine Art von Resonanz statt zwischen dem durch die Gitterperiode erzwungenen Vorgang der Abspaltung von Sekundärwellen und dem Bestreben ihrer »natürlichen« Ausbreitung

mit der Geschwindigkeit c). Darum erhält man die allein als Röntgeninterferenzen bemerkbaren starken Bestandteile des gesamten Feldes, indem man die Vektoren $|\mathfrak{K}_i| = |\mathfrak{k}_1|$ aussondert, was durch eine im reziproken Gitter geschlagene Kugel leicht und übersichtlich geschieht[1]) (s. Fig. 3).

Wir erfahren durch das reziproke Gitter auf diese Art sofort, welche Netzebenen bei gegebener Wellenlänge und Einfallsrichtung (gegebenem $\mathfrak{k}_1$) als Spiegelebenen auftreten. Untersuchen wir im Braggschen oder Debye-Scherrerschen Verfahren einen Kristall mit monochromatischen Röntgenstrahlen, so lernen wir aus rein geometrischen Messungen (ohne Berücksichtigung der Intensität) die Winkel $2\vartheta_h$ zwischen Primärstrahl und Sekundärstrahl kennen. (ϑ_h ist der »Glanzwinkel« zwischen Primärstrahl und reflektierender Netzebene.) Durch Quadrieren der Gl. (13″) entnehmen wir[2]) wegen $|\mathfrak{K}_h| = |\mathfrak{k}_1| = \frac{2\pi}{\lambda}$, $(\mathfrak{K}_h \mathfrak{k}_1) = \frac{4\pi^2}{\lambda^2}\cos 2\vartheta_h$

$$\mathfrak{h}^2 = \frac{1}{(2\pi)^2}(\mathfrak{K}_h - \mathfrak{k}_1)^2 = \frac{4}{\lambda^2}\sin^2\vartheta_h. \tag{14}$$

Die geometrische Ausmessung der Interferenzbilder führt uns also direkt auf die quadratische Form

$$\mathfrak{h}^2 = \mathfrak{b}_1^2 h_1^2 + \mathfrak{b}_2^2 h_2^2 + \mathfrak{b}_3^2 h_3^2 + 2(\mathfrak{b}_1\mathfrak{b}_2)h_1 h_2 + 2(\mathfrak{b}_2\mathfrak{b}_3)h_2 h_3 + 2(\mathfrak{b}_3\mathfrak{b}_1)h_3 h_1 \tag{14'}$$

In welcher Art aus den Meßwerten die quadratische Form aufgestellt wird, wolle man bei C. Runge[3]) bzw. bei A. Johnsen und O. Toeplitz[4]) nachlesen. Ist die Einordnung in die Form gelungen, so ist aus den zahlenmäßigen Werten der Koeffizienten und ihrer Bedeutung in der quadratischen Form sofort das reziproke Achsensystem zu entnehmen.

Für die Bedeutung der quadratischen Form $\mathfrak{h}^2$, welche die adjungierte zu der durch das Primärgitter verwirklichten Form $\mathfrak{R}_l^2$ ist, vgl. auch A. Sommerfeld, Atombau und Spektrallinien, Note 3. (Vieweg 1919.)

Teil II. Das reziproke eines zusammengesetzten Gitters.

§ 5. Ziel und Zweck der Verallgemeinerung.

Die bisherigen Überlegungen haben dazu geführt, zu einem »einfachen« Primärgitter ein reziprokes zu konstruieren, derart, daß es ganz gleichgültig ist, ob von einem Gitter die Primärform oder die reziproke Form der Beschreibung bekannt ist. Denn von der einen Form kann man zur

---

1) P. P. Ewald, Physik. Zeitschr. XIV (1913), S. 465; Verallgemeinerung bei M. v. Laue, Enzykl. d. math. Wiss. V, 24, S. 463.

2) M. v. Laue hat im Enzyklopädieartikel Gl. (179) einen Vektor $\mathfrak{h}$ genannt, der bei uns $\lambda\mathfrak{h}$ hieße.

3) Physik. Zeitschr. **18** (1917), S. 509.

4) Physik. Zeitschr. **19** (1918), S. 47.

andern durch die eindeutige Operation, die oben mit R bezeichnet wurde, übergehen. Während die Primärform das Gitter durch Angabe der Punktlagen $\mathfrak{R}_l$ beschreibt, wird das gleiche Gitter in der reziproken Form durch Angabe der Ebenenlagen $\mathfrak{h}$ geschildert.

Ein gleicher Dualismus in der Beschreibung muß offenbar auch möglich sein, wenn das Primärgitter nicht »einfach«, sondern »zusammengesetzt« ist. Nehmen wir gleich das allgemeine Gitter, so sind seine Punkte zu beschreiben durch die Angabe:

1. von drei nicht in einer Ebene gelegenen Translationen $\mathfrak{a}_1 \mathfrak{a}_2 \mathfrak{a}_3$,
2. von Lagen $\mathfrak{r}_s$ und Massen m_s der »Basis«bestandteile.

Besteht die mit den Translationen $\mathfrak{a}_i$ periodisch sich wiederholende Basis aus S Bestandteilen (Atome, Elektronen, Radikale, kurz Atome genannt), so treten zu den drei vektoriellen Angaben $\mathfrak{a}_i$ noch weitere S vektorielle und S skalare Angaben $\mathfrak{r}_s$ und m_s. Die Angaben m_s, die wir der Kürze halber als Massen der Basisatome bezeichnen, sind irgend welche Parameter, die die Atomsorten des Gitters in bezug auf den gerade interessierenden Gesichtspunkt charakterisieren — seien es nun wirkliche Massen, oder Kernladungszahlen, oder Streuungsvermögen für Röntgenstrahlen, oder Ionenladungen, oder optische Eigenfrequenzen —, wesentlich ist nur, daß in diesen Parametern eine ähnliche Diskontinuität herrscht, wie sie für die Atome kennzeichnend ist, bei denen keine stetigen Übergänge von einer Sorte zur anderen existieren[1]).

Wir suchen nun das für die einfachen Gitter hinreichend bekannte reziproke Gitter derart auszugestalten, daß es auch von dem zusammengesetzten Gitter eine vollständige und eindeutige Beschreibung liefert, die zu der eben vorgenommenen Beschreibung insofern ein Gegenstück bildet, als nicht die Punktlagen, sondern die Ebenenlagen darin klar zum Ausdruck kommen sollen.

Während im »einfachen« Gitter die Ebenen, die einer und derselben Schar angehören, gleichwertig sind, d. h. sich in gleichen Abständen folgen und gleiche Belastung (Masse der Punkte pro Quadratzentimeter) aufweisen, ist dies im zusammengesetzten Gitter nicht der Fall. Die Beschreibung des Gitters durch seine Ebenen muß also die Abstandsfolgen und die verschiedenen Belastungen innerhalb einer Ebenenschar erkennen lassen.

Es sei schon hier darauf hingewiesen, daß die Röntgenuntersuchung gerade eine derartige Beschreibung des Gitters liefert: Abstandsfolgen und Belastungen der Ebenen sind es, die aus den Intensitäten der Interferenzen

---

1) Auch der skalare Charakter der »Massen« ist nicht wesentlich. Es könnten auch die Polarisationen $\mathfrak{p}_s$ benutzt werden, um die Atomsorten in ihrem Verhalten gegenüber Licht- oder Röntgenwellen zu unterscheiden.

gewonnen werden (vgl. § 10). Bezeichnen wir mit Bragg die Interferenzen als Reflexionen an den Netzebenen, so ist es einleuchtend, daß durch sie immer nur Aussagen über die Netzebenen, nicht über die Punktlagen gewonnen werden können. Wir werden deshalb vermuten dürfen, daß die beabsichtigte Beschreibung des Gitters in einem engen Zusammenhang mit der experimentellen Erforschung der Gitter stehen wird.

§ 6. Vorläufige Gewichtsbestimmung aus der Periodizität des Gitters.

Denken wir uns zunächst das Gitter aus der Atomsorte 1 vorhanden, so ist dies ein einfaches Gitter von den Translationen $\mathfrak{a}_i$ und es gehört zu ihm ein reziprokes Gitter, dessen Fahrstrahl

$$\mathfrak{h} = \sum_i h_i \mathfrak{b}_i \tag{15}$$

ist. Setzen wir nun die weiteren $S - 1$ kongruenten und parallelen Gitter aus den andern Atomsorten in das erste ein, so entstehen hierdurch keine neuen Ebenenrichtungen mit Belastungen, die von 0 verschieden sind. Denn innerhalb der einzelnen Teilgitter existieren nur die gleichen Ebenenrichtungen, wie im ersten Gitter. Werden aber Atome aus verschiedenen Teilgittern durch eine Ebene verbunden, so wird diese Ebene entweder noch durch unendlich viele analoge Atomgruppen gehen und also zu den rationalen Ebenen gehören, die auch im Teilgitter 1 schon vertreten waren, oder aber die Ebene hat eine irrationale Lage — dann enthält sie nicht unendlich viele Punkte und ihre Belastung, sowie ihr Abstand von der parallelen Nachbarebene sind Null, und sie ist keine eigentliche Gitterebene.

Halten wir daran fest, daß die Fahrstrahlen im reziproken Gitter die Normalen der Ebenen im Primärgitter sein sollen, so dürfen wir demnach nicht etwa das reziproke Gitter dadurch verallgemeinern, daß wir statt seiner Punkte eine Basis einsetzen, denn das würde neue Richtungen $\mathfrak{h}$ ergeben. Der geometrische Anblick des reziproken Gitters muß vielmehr der gleiche sein, wie für eines der Teilgitter.

Es bleibt nur die Möglichkeit, den Punkten des reziproken Gitters verschiedenes Gewicht beizulegen. Die Gewichtsfunktion wird abhängen

1. von der Punktlage $\mathfrak{h}$ im reziproken Gitter;
2. von der geometrischen Konfiguration der Basis, also den S Vektoren $\mathfrak{r}_s$;
3. von der Natur der Basisatome, also ihren »Massen« m_s und deren Zuordnung zu den Lagen $\mathfrak{r}_s$.
4. Schließlich kann das Gewicht auch von den Translationen $\mathfrak{a}_i$ abhängen.

Wir schreiben die Gewichtsfunktion demnach ausführlich mit ihren Argumenten:

$$G(m_s,\ \mathfrak{r}_s,\ \mathfrak{h},\ \mathfrak{a}_i). \tag{16}$$

Inwieweit läßt sich diese Funktion bestimmen aus der Forderung einer eindeutigen Beziehung zwischen Primärgitter und reziprokem?

1. Sei wie oben, Gl. (6),

$$\mathfrak{R}_l = \sum l_i \mathfrak{a}_i$$

ein Fahrstrahl im Translationsgitter. Statt die Basis durch die Angaben m_s, $\mathfrak{r}_s$ zu beschreiben, können wir ebensogut

$$m_s, \ \mathfrak{r}_s + \mathfrak{R}_l^{(s)}$$

dazu verwenden, d. h. wir können die S Basisatome in verschiedenen Gitterzellen wählen. Diese andere Beschreibung desselben Gitters darf an der Gewichtsfunktion nichts ändern und man entnimmt hieraus, daß die Koordinaten der Basis nur in der Form

$$e^{\pm 2\pi i (\mathfrak{h}\mathfrak{r}_s)} \tag{17}$$

auftreten können, welche nach § 4 die verlangte Periodizität zum Ausdruck bringt.

2. Auch die Wahl der Translationen ist willkürlich. Statt der ursprünglichen Translation $\mathfrak{a}_1$ kann die doppelte, ... n-fache, eingeführt werden, wenn nur entsprechend die Anzahl der Basisatome verdoppelt, ... ver-n-facht, wird. Die n-fache Basis wird durch die $n \cdot S$ Größen

$$m_s, \mathfrak{r}_s; \ m_s, \mathfrak{r}_s + \mathfrak{a}_1; \ \dots \ m_s, \mathfrak{r}_s + (n-1)\mathfrak{a}_1 \tag{18}$$

geschildert. Der Wahl der Translationen $n\mathfrak{a}_1$, $\mathfrak{a}_2$, $\mathfrak{a}_3$ zur Darstellung des Primärgitters entsprechen die Achsen des reziproken: $\frac{\mathfrak{b}_1}{n}$, $\mathfrak{b}_2$, $\mathfrak{b}_3$, und der Fahrstrahl

$$\bar{\mathfrak{h}} = h_1 \frac{\mathfrak{b}_1}{n} + h_2 \mathfrak{b}_2 + h_3 \mathfrak{b}_3 . \tag{15'}$$

In der $\mathfrak{b}_1$-Richtung würden die Punkte des reziproken Gitters also einen n-fach verkleinerten Abstand bekommen — was nicht sein darf, damit keine neuen Ebenenrichtungen angezeigt werden. Die Gewichtsfunktion muß also die Eigenschaft haben, daß bei der Basis (18) alle Punkte fortfallen, bei denen nicht h_1 ein ganzes Vielfaches von n ist. Da die Koordinaten nur in der unter 1. bestimmten Form auftreten dürfen, folgt, daß die Gewichtsfunktion wesentlich additiv sein muß:

$$G' = \sum_1^S m_s e^{2\pi i (\mathfrak{h}\mathfrak{r}_s)} \tag{16'}$$

Denn nur dann ist für die Basis (18)

$$G' = \sum_1^S m_s \cdot e^{2\pi i (\mathfrak{h}\mathfrak{r}_s)} \left\{ 1 + e^{2\pi i \frac{h_1}{n}} + e^{2\pi i \cdot 2 \frac{h_1}{n}} + \dots + e^{2\pi i \cdot (n-1) \frac{h_1}{n}} \right\}$$

stets Null, wenn h_1/n keine ganze Zahl ist. (Potenzsumme von Einheitswurzeln!) Ist hingegen h_1/n ganzzahlig, so hat die geschweifte Klammer

den Wert n. Um die alten Gewichte wieder zu erhalten, müßte noch durch n dividiert werden. Dies könnte geschehen, indem G' dividiert durch die Gesamtmasse der Basis als Gewicht eingeführt würde, doch wird im nächsten § aus anderen Gesichtspunkten $1/v_a \cdot G'$ als Gewichtsfunktion angegeben werden, durch die das gleiche erreicht wird.

Die Periodizität des Gitters ließe es zu, auch eine homogene Funktion von G' als Gewicht zu benutzen, etwa das Quadrat; doch schließt die Forderung der Reziprozität im nächsten Paragraphen diese Kombinationen aus.

§ 7. Endgültige Gewichtsbestimmung aus der Reziprozität.

Eine Basis heiße rational, wenn die Komponenten der Fahrstrahlen $\mathfrak{r}_s$ rationale Zahlen sind:

$$\mathfrak{r}_s = \sum_i \varrho_i^s \mathfrak{a}_i = \sum_i \frac{s_i}{p_i} \mathfrak{a}_i \qquad (s = (s_1, s_2, s_3) = \text{Wertetripel}).$$

Zunächst hätte man den rationalen Bruch $\varrho_i^s = \frac{\varkappa_i^s}{p_i^s}$ setzen müssen; wir führen jedoch für jede Achsenrichtung i den kleinsten gemeinsamen Nenner p_i ein und bezeichnen den Zähler dann abkürzend mit s_i. Geometrisch gesagt: wir unterteilen die erste Gitterzelle durch ein engmaschigeres Gitter von den Translationen $\mathfrak{A}_i = \frac{\mathfrak{a}_i}{p_i}$ gerade hinreichend fein, um sämtliche Punkte der Basis auf Punkte des engmaschigen Gitters zu legen. Innerhalb der ersten Gitterzelle $(\mathfrak{a}_i)$ liegen dann

$$J = p_1 \cdot p_2 \cdot p_3 \tag{19}$$

Zellen des engmaschigen Gitters $(\mathfrak{A}_i)$. Je »irrationaler« die Basis[1]), um so feiner muß die Unterteilung werden, um so größer J. Wir nennen daher J die Irrationalitätszahl der Basis.

Es muß gleich bemerkt werden, daß diese Zahl kein Charakteristikum der Basis ist. Denn auch ein einfaches Translationsgitter kann ja beschrieben werden, indem man seine Punkte nicht mit den Punkten $\mathfrak{R}_l$, sondern mit Punkten $\mathfrak{R}_l + \mathfrak{r}$ zusammenfallen läßt, und hierbei bestimmen die Komponenten von $\mathfrak{r}$ die Irrationalitätszahl. Diese hängt also wesentlich von der Art der Beschreibung ab. Hingegen ist der kleinste Wert, den J annehmen kann, wenn der Nullpunkt $\mathfrak{r} = 0$ der Basiszählung geeignet gewählt wird, für die Basis charakteristisch und möge später als Irrationalitätsmaß der Basis bezeichnet werden.

---

1) Der mathematische Begriff »irrational« enthält nichts quantitatives. Die Physik und Kristallographie wird als rational aber nur den Quotienten von kleinen ganzen Zahlen anerkennen. Daher kommt das Hineinlegen des Quantitativen in den Begriff »irrational« dem physikalischen Bedürfnis nach.

Sei v_a der Inhalt der Gitterzelle $(\mathfrak{a}_i)$; wir betrachten der kürzeren Darstellung wegen sofort das endgültige Gewicht

$$(16'') \qquad G_h = \frac{1}{v_a} \sum_s m_s e^{2\pi i (\mathfrak{h} \mathfrak{r}_s)},$$

das durch die sogleich zu erörternde Eigenschaft der Reziprozität ausgezeichnet ist.

Führen wir darin

$$(\mathfrak{h} \mathfrak{r}_s) = \sum_i h_i \frac{s_i}{p_i}$$

ein, so wird es:

$$(16''') \qquad G_h = \frac{1}{v_a} \sum_s m_s e^{2\pi i \sum_i h_i \frac{s_i}{p_i}}.$$

Wir erkennen hieraus als wichtigste Eigenschaft: die Gewichtsfunktion ist periodisch. Vermehrt man h_i um ein ganzes Vielfaches von p_i, so ändert sie sich nicht. Es gibt also höchstens

$$p_1 \cdot p_2 \cdot p_3 = J$$

verschiedene Gewichte. Diese erfüllen die $p_1 \cdot p_2 \cdot p_3$ ersten Gitterpunkte, und bilden zusammen die »Basis« eines Gitters von den Translationen

$$(20) \qquad \mathfrak{B}_i = p_i \mathfrak{b}_i.$$

Die Irrationalitätszahlen von primärem und reziprokem Gitter sind gleich — letzteres als Gitter durch die Vektoren $\mathfrak{B}_i$ und die Basis beschrieben, deren Massen G_h, deren Fahrstrahlen $\mathfrak{h}$ sind.

Bedenken wir, daß an der Irrationalitätszahl des Primärgitters nichts geändert wird, wenn auch die ursprünglich vielleicht freien Plätze des engmaschigen Gitters $(\mathfrak{A}_i)$ mit Atomen besetzt werden, so daß die Basis des Primärgitters aus J Atomen m_s besteht (von denen manche die Masse 0 haben können) und ferner, daß $\mathfrak{B}_i$ die reziproken von $\mathfrak{A}_i$ sind, so sehen wir folgende Korrespondenz:

	Primäres Gitter	Reziprokes Gitter
Translationen	$\mathfrak{a}_i$	$\mathfrak{B}_i$
Volumen der Gitterzelle . .	v_a	$v_{\mathfrak{B}} = J \cdot \frac{1}{v_a}$
Irrationalitätszahl = Anzahl Basisgewichte	J	J
Basisgewichte	m_s	G_h
Fahrstrahlen zur Basis . . .	$\mathfrak{r}_s = \sum_i s_i \mathfrak{A}_i$	$\mathfrak{h} = \sum_i h_i \mathfrak{b}_i$

Nicht die Anzahl der Basisatome des Primärgitters bedingt die Kompliziertheit des reziproken Gitters, sondern die Irrationalität der Basis.

Um diese einzuschränken, soll die Basis derart beschrieben werden, daß die Irrationalitätszahl möglichst klein wird; der hierbei erreichte Minimalwert von J heiße das Irrationalitätsmaß. Durch die Forderung möglichst rationaler Basisbeschreibung wird der Nullpunkt $\mathfrak{r} = 0$ nicht eindeutig festgelegt; er kann z. B. in irgend eines der Basisatome gelegt werden, oder in einen anderen der J Punkte des engmaschigen Gitters. Aber eine Beschreibung, wie die des Translationsgitters durch die Punkte $\mathfrak{R}_l + \mathfrak{r}$, ist ausgeschlossen.

So wie »primitive Translationen« eingeführt werden, derart daß die Basis aus möglichst wenig Atomen besteht — ohne daß die Translationen hierdurch eindeutig festgelegt wären — werden wir einen der geschilderten J Punkte als »primitiven Anfangspunkt« bezeichnen.

Haben wir nun die Möglichkeit, aus dem reziproken Gitter das Primärgitter wieder zu gewinnen? Dies bejaht folgender Satz:

»Das reziproke des reziproken Gitters ist gleich dem Primärgitter nach Inversion am Anfangspunkt.«

Bezeichnet R den Übergang zum reziproken Gitter, $\dot{I}$ die Inversion am Anfangspunkt, so ist hiernach

(21) $\quad$ Gitter $(\mathfrak{B}_i) = R(\mathfrak{a}_i), \qquad RR(\mathfrak{a}_i) = \dot{I}(\mathfrak{a}_i), \qquad RRRR(\mathfrak{a}_i) \equiv (\mathfrak{a}_i).$

Hat das Primärgitter im Nullpunkt ein Zentrum der Symmetrie, so ist natürlich schon $RR(\mathfrak{a}_i) = \mathfrak{a}_i$. Das ist z. B. der Fall bei den einfachen Translationsgittern, wie aus Teil I bekannt.

Der Beweis ist sehr einfach durch Bildung von $RR(\mathfrak{a}_i)$ zu führen. Die zu den $\mathfrak{B}_i$ reziproken Achsen sind die $\mathfrak{A}_i$, die Gewichte, die zum Fahrstrahl $\mathfrak{r}_s = \sum_i s_i \mathfrak{A}_i$ gehören, seien M_s; sie sind aus Fahrstrahlen $\mathfrak{h}$ und Massen G_h der Basis von $R(\mathfrak{a}_i)$ gebildet:

$$M_s = \frac{1}{v_{\mathfrak{B}}} \sum_h G_h e^{2\pi i (\mathfrak{r}_s \mathfrak{h})}. \tag{22}$$

Setzt man hierin den Wert (16″)

$$G_h = \frac{1}{v_a} \sum_{s'} m_{s'} e^{2\pi i (\mathfrak{h}\, \mathfrak{r}_{s'})}$$

ein, so finden sich in der Summe

$$M_s = \frac{1}{J} \sum_h \sum_{s'} m_{s'} e^{2\pi i \sum_i h_i \frac{s_i + s_i'}{p_i}},$$

wenn die Summation über h_i von 0 bis $p_i - 1$ vorweggenommen wird, lauter verschwindende Potenzsummen von Einheitswurzeln, es sei denn, daß

$$s_i' = p_i - s_i$$

ist. In diesem Fall hat die Summe den Wert $p_1 p_2 p_3 = J$ und es wird

$$M_s = m_{(p_i - s_i)} = m_{(-s_i)}, \tag{22'}$$

womit der obige Satz bewiesen ist.

Die Forderung der Reziprozität hat somit auch den letzten Faktor der Gewichtsfunktion festgelegt. Es ist in ihr nur eine Zweideutigkeit geblieben, daher stammend, daß die ganze Betrachtung von (17) ab ebensogut mit dem andern Vorzeichen im Exponenten, also mit den Gewichten

$$\bar{G}_h = \frac{1}{v_a} \sum_s m_s e^{-2\pi i (\mathfrak{h} \mathfrak{r}_s)} \tag{23}$$

hätte durchgeführt werden können.

Diese Gewichtsfunktion hätte auf ein reziprokes Gitter $\bar{R}(\mathfrak{a}_i)$ geführt, das völlig gleichberechtigt mit $R(\mathfrak{a}_i)$ ist. Es ist offenbar das inverse zu $R(\mathfrak{a}_i)$, da es im Punkte $-\mathfrak{h}$ dasselbe Gewicht trägt, wie das andere in $\mathfrak{h}$. Sind die »Massen« m_s reell, so sind zudem die Gewichte G_h und $\bar{G}_h$ konjugiert komplex.

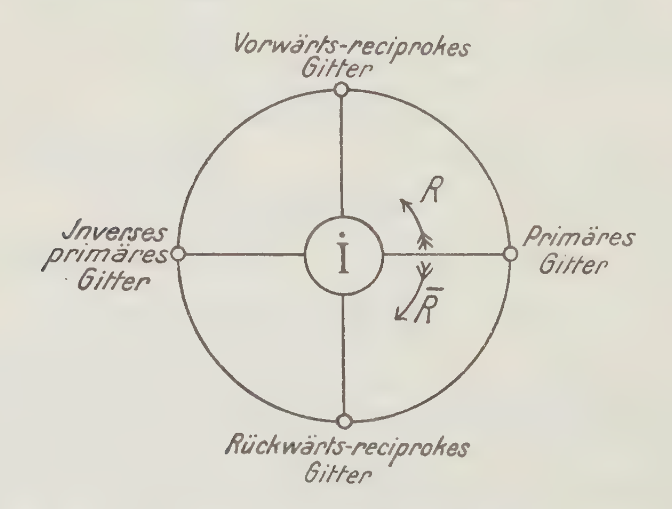
Um die beiden Arten von reziproken Gittern unterscheiden zu können, wollen wir die Bezeichnung einführen:

Gitter $R(\mathfrak{a}_i)$, Gewichte G_h (16″) . . . vorwärts reziprokes Gitter,
» $\bar{R}(\mathfrak{a}_i)$, » $\bar{G}_h$ (23) . . . rückwärts » »

Bezeichnet $\dot{I}$ die Inversion am Anfangspunkte, so haben wir folgende Beziehungen zwischen den Operationen:

$$\bar{R} = \dot{I}R; \qquad R\bar{R} = 1, \qquad RR = \bar{R}\bar{R} = \dot{I}. \tag{24}$$

Wir können die Gruppeneigenschaft auch in folgendem Schema zum Ausdruck bringen, bei dem die Operation R der Drehung um $+90^\circ$, $\bar{R}$ der Drehung um -90° entspricht:



Ist statt des Primärgitters ein reziprokes gegeben, ohne daß bekannt ist, ob es das vorwärts oder rückwärts reziproke ist, so können wir das

Primärgitter nur bis auf die Inversion bestimmen. Diese Art von Ebenenbeschreibung des Gitters gestattet nicht, zwischen »rechten« und »linken« Gittern zu unterscheiden.

§ 8. Eindimensionales reziprokes Gitter. Ebenenfolge und Belastungen.

Die im dreidimensionalen Fall durchgeführte Verallgemeinerung läßt sich natürlich ebenso auf andere Dimensionen übertragen.

Sei $\mathfrak{a}$ der Translationsvektor eines eindimensionalen Gitters und seien

$$m_s, \quad \frac{s}{p}\mathfrak{a} = s\mathfrak{A}$$

Massen und Fahrstrahlen seiner Basis. Das reziproke Gitter — genauer: das vorwärts reziproke — hat den Translationsvektor $\mathfrak{B} = p \cdot \frac{\mathfrak{a}}{\mathfrak{a}^2}$ und eine aus p »Gewichten« bestehende Basis

$$G_h = \frac{1}{|\mathfrak{a}|}\sum_{s'} m_{s'} e^{2\pi i h \frac{s'}{p}}.$$

Bildet man hiervon wiederum das reziproke, so erhält man zunächst als reziproken Vektor $\mathfrak{A}$ und als Massen:

$$M_s = \frac{1}{|\mathfrak{B}|}\sum_h G_h e^{2\pi i \frac{sh}{p}} = \frac{1}{p}\sum_h \sum_{s'} m_{s'} e^{2\pi i h \frac{s+s'}{p}} = m_{(-s)}.$$

Man erhält also wie im dreidimensionalen das Primärgitter nach einer Inversion am Nullpunkt.

Wir machen hiervon Gebrauch, um am dreidimensionalen reziproken Gitter das Gesetz der Abstände und Belastungen innerhalb einer Ebenenschar des Atomgitters abzulesen. Die Normalenrichtung der Ebenen definiert im reziproken Gitter eine Punktreihe, welche aus den Punkten mit den Fahrstrahlen $\ldots, -2\mathfrak{h}^*, \mathfrak{h}^*, 0, \mathfrak{h}^*, 2\mathfrak{h}^*, \ldots$ und den Gewichten $\ldots G_{-2h^*}, G_{-h^*}, G_0, G_{h^*}, G_{2h^*}, \ldots$ besteht. Aus Teil I ist bekannt, daß $1 : |\mathfrak{h}^*| = d^*$ die Periode der Ebenenschar ist, d. h. der Abstand der Netzebenen in jedem einzelnen der S Translationsgitter, aus denen (bei der betr. Wahl der Achsen $\mathfrak{a}_i$) das Primärgitter aufgebaut gedacht wird. Innerhalb dieser Periode sind nun S durch die S Basisatome gehende Ebenen eingelagert, von denen auch einige zusammenfallen können. Sie mögen von der Ebene

Fig. 4.

durch den Nullpunkt die Abstände d_s haben. Dann ist für den Punkt $\mathfrak{h} = n\mathfrak{h}^*$

$$(\mathfrak{h}\mathfrak{r}_s) = n(\mathfrak{h}^*\mathfrak{r}_s) = n\,\frac{d_s}{d^*},$$

und die Gewichte der Punktreihe des reziproken Gitters werden

$$G_{nh^*} = \frac{1}{v_a}\sum_s m_s e^{2\pi i n\frac{d_s}{d^*}}.$$

Faßt man in dieser Summe all jene Atome s zusammen, welche auf der gleichen Ebene σ im Abstand d_σ liegen und führt

$$(25') \qquad \mu_\sigma = \frac{\text{Summe ihrer Massen}}{\text{Inhalt des Parallelogramms der Netzebene}}$$

als »Belastung« dieser Ebene ein, so ist das Gewicht auch

$$(25) \qquad G_{nh^*} = \frac{1}{d^*}\sum_\sigma \mu_\sigma e^{2\pi i n\frac{d_\sigma}{d^*}}.$$

Die Gewichte des reziproken Gitters drücken sich durch Abstände und Belastungen der Netzebenen aus.

Diese Gewichte sind aber andererseits die gleichen, wie sie von einer Punktreihe entstehen, deren Punkte die Periode d^*, die Abstände d_σ und die »Massen« μ_σ haben. Wir können deshalb den Satz aussprechen:

Greifen wir im dreidimensionalen reziproken Gitter eine durch den Anfangspunkt gehende Punktreihe heraus, und bilden zu diesem eindimensionalen Gitter das eindimensionale reziproke, so stellt uns dies nach Richtung, Abstandsfolgen und Belastungen die zu ihm normale Ebenenschar des dreidimensionalen Primärgitters bis auf eine Inversion am Anfangspunkt dar.

In Teil I, § 2 blieb die Bedeutung der nicht-kürzesten Fahrstrahlen $\mathfrak{h}$ unverständlich; wir sehen jetzt, wie erst die Gewichte der entfernteren Punkte hinreichen, um das komplizierte Gesetz der Ebenenfolgen im zusammengesetzten Gitter festzulegen.

§ 9. **Einige Beispiele.**

1. Ein gewöhnliches Translationsgitter.

Seine drei Translationen seien $\mathfrak{a}_i$, die »Massen« seiner gleichartigen Punkte m. Das reziproke Gitter deckt sich mit dem bisher für diesen einfachen Fall üblichen; nur treten zu der früheren Auffassung noch die Gewichte der Punkte hinzu, die alle gleich sind, wenn wir die Basis

»primitiv« beschreiben, d. h. einen Gitterpunkt mit dem Anfangspunkt zusammenfallen lassen. Die Gewichte sind

$$G_h = \frac{m}{v_a}. \tag{26}$$

Bedeutet m die Atommasse, so ist G das spezifische Gewicht δ.

2. Eine Fläche des Primärgitters zentriert.

Von dem unter 1. betrachteten Gitter $(\mathfrak{a}_i)$ mögen die Flächen parallel der Ebene $(\mathfrak{a}_1, \mathfrak{a}_2)$ durch gleichartige Atome zentriert werden. Die Koordinaten der Basis sind

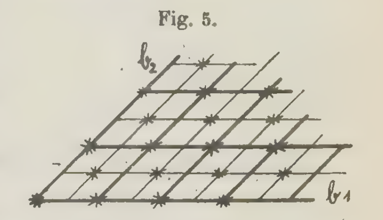
$$(m,\ 0\,0\,0), \qquad (m,\ {}^1/_2\,{}^1/_2\,0). \tag{27}$$

Dementsprechend werden die Gewichte im reziproken Gitter:

$$G_h = \frac{m}{v_a}\{1 + e^{2\pi i (h_1/2 + h_2/2)}\} = \begin{cases} \dfrac{2m}{v_a}, & \text{wenn } h_1 + h_2 \text{ gerade,} \\ 0 & \text{»} \quad h_1 + h_2 \text{ ungerade.} \end{cases} \tag{27'}$$

Es fällt also eine Gruppe von Punkten fort, die übrigen haben nach wie vor das Gewicht δ (wenn m die Atommasse bedeutet). Dem Einsetzen der Punkte ins Primärgitter entspricht ein Ausfall von Punkten im reziproken — wie es schon deshalb sein muß, weil durch das Einsetzen des zweiten Gitters manche Ebenenabstände verkleinert (halbiert) werden, so daß die kürzesten Fahrstrahlen $\mathfrak{h}^*$ größer werden müssen.

Fig. 5.



Die übrigbleibenden Punkte bilden, wie Fig. 5 für die Ebene $(\mathfrak{b}_1, \mathfrak{b}_2)$ selbst zeigt, ein Gitter von den Kanten $2\mathfrak{b}_1, 2\mathfrak{b}_2, \mathfrak{b}_3$, dessen Flächen parallel der Ebene $(\mathfrak{b}_1, \mathfrak{b}_2)$ zentriert sind.

Das gleiche reziproke Gitter erhält man, wie leicht zu sehen, wenn das Primärgitter nicht durch die Achsen $(\mathfrak{a}_1\ \mathfrak{a}_2\ \mathfrak{a}_3)$ und die Basis (27), sondern als reines Translationsgitter von den Translationen

$$\left(\frac{\mathfrak{a}_1 + \mathfrak{a}_2}{2}, \quad \frac{\mathfrak{a}_1 - \mathfrak{a}_2}{2}, \quad \mathfrak{a}_1\right)$$

beschrieben wird.

3. Drei Flächen des Primärgitters zentriert.

Entsprechend Fall 2. wird die Gewichtsfunktion

$$\begin{aligned} G_h &= \frac{m}{v_a}\left\{1 + e^{2\pi i \frac{h_1 + h_2}{2}} + e^{2\pi i \frac{h_2 + h_3}{2}} + e^{2\pi i \frac{h_3 + h_1}{2}}\right\} \\ &= \begin{cases} \dfrac{4m}{v_a} = \delta, & \text{wenn } h_i \text{ »ungemischt«,} \\ 0, & \text{»} \quad h_i \text{ »gemischt«.} \end{cases} \end{aligned} \tag{28}$$

Alle Punkte mit »gemischten«, d. h. teils geraden, teils ungeraden Indizes haben das Gewicht Null, die anderen wieder das Gewicht δ. Wie man sich sofort klar macht, ist das reziproke Gitter des flächenzentrierten Primärgitters gegenüber dem reziproken des nichtzentrierten Primärgitters als körperzentriertes Gitter von der doppelten Kantenlänge ($2\mathfrak{b}_1$, $2\mathfrak{b}_2$, $2\mathfrak{b}_3$) anzusprechen.

Wegen der Reziprozität folgt sofort, daß ein körperzentriertes Primärgitter auf ein flächenzentriertes reziprokes Gitter führt.

Der Satz, daß das polare zum flächenzentrierten kubischen Gitter ein körperzentriertes kubisches Gitter ist und umgekehrt, findet sich bereits bei Bravais[1]).

Auch körper- und flächenzentrierte Gitter hätte man, wie unter 2., durch Einführung anderer Achsen, als einfache Translationsgitter darstellen können und wäre zum gleichen Resultat gelangt.

4. Das Flußspatgitter.

Schließlich möge als Anwendung der Gewichtsfunktion die elektrische Ladungsdichte der Netzebenen im Flußspat ermittel werden. Die Ionen Ca^{++} und $2 \cdot F^{-}$ bilden drei flächenzentrierte Gitter, deren Anfangspunkte bei Benutzung eines kubischen Elementarbereichs liegen in

$$Ca \ldots (0\,0\,0), \quad F \cdots + \tfrac{1}{4}(\mathfrak{a}_1 + \mathfrak{a}_2 + \mathfrak{a}_3), \quad F \cdots - \tfrac{1}{4}(\mathfrak{a}_1 + \mathfrak{a}_2 + \mathfrak{a}_3)$$

(vgl. Fig. 7). Indem wir dem Ca-Ion das Gewicht $+2\varepsilon$, den F-Ionen je $-\varepsilon$ geben, sind aus den Gewichten die elektrischen Belastungen der Netzebenen in der in § 8 geschilderten Weise zu gewinnen. Lassen wir den nach (28) für ein einzelnes der flächenzentrierten Gitter gültigen Teil beisammen, so wird die Gewichtsfunktion für Flußspat:

$$(29)\qquad \begin{aligned} G_h &= \frac{4\varepsilon}{v_a}\begin{Bmatrix}1\\0\end{Bmatrix} \cdot \left(2 - e^{\frac{\pi i}{2}(h_1+h_2+h_3)} - e^{-\frac{\pi i}{2}(h_1+h_2+h_3)}\right) \\ &= \begin{cases} \dfrac{16\varepsilon}{v_a}\sin^2\dfrac{\pi}{4}(h_1+h_2+h_3), & \text{wenn } h_i \text{ ungemischt,} \\ 0 & \text{» } h_i \text{ gemischt.} \end{cases} \end{aligned}$$

Wir unterscheiden unter den ungemischten Tripeln (h_i) folgende Fälle:

---

[1]) Ostwalds Klassiker, Nr. 90, Satz CXI. Auch in der Dissertation von W. Heine (München 1920, ungedruckt) ist dieser Satz abgeleitet worden, ausgehend von der quadratischen Form der Gitter im Anschluß an A. Sommerfeld, Atombau und Spektrallinien, Note 3. Vgl. auch Ann. d. Phys. **64** (1921), S. 277.

$$(29') \qquad \begin{aligned} &\sum h_i \equiv 0 \quad \text{mod. } 4\,^{1)} &&: \quad G_h = 0, \\ &\sum h_i \equiv \pm 2 \text{ mod. } 4 &&: \quad G_h = 16 \cdot \frac{\varepsilon}{v_a}, \\ &\sum h_i \equiv \pm 1 \text{ mod. } 4 &&: \quad G_h = 8 \cdot \frac{\varepsilon}{v_a}. \end{aligned}$$

Das reziproke Gitter besteht also aus einem körperzentrierten kubischen Gitter, in welchem die Punkte in aufeinanderfolgenden Oktaederebenen ($\sum h_i =$ konst.) jeweils die Gewichte

$$(\ldots 0, 1, 2, 1; 0, 1, 2, 1; 0 \ldots) \cdot 8 \frac{\varepsilon}{v_a}$$

haben.

α) Wir fragen nach den elektrischen Belastungen der Würfelebenen (100). Indem wir an den orthogonalen Achsen ($\mathfrak{a}_i$) festhalten, auf welche die Flächen des Flußspats gewöhnlich bezogen werden (die schiefwinkligen Achsen des flächenzentrierten Gitters wären noch etwas übersichtlicher für strukturtheoretische Zwecke), greifen wir die Punktreihe der $\mathfrak{b}_1$-Achse des reziproken Gitters heraus. Ihre Gewichte sind:

$$\begin{matrix} G_{000} & G_{100} & G_{200} & G_{300} & G_{400} & G_{500} & G_{600} & G_{700} & \ldots\ldots \\ (\;0 & 0 & 2 & 0 & 0 & 0 & 2 & 0 & \ldots) \cdot 8 \frac{\varepsilon}{v_a}. \end{matrix}$$

Der gemeinsame Faktor $8 \frac{\varepsilon}{v_a}$ wurde dabei herausgezogen. Die »Basis« dieser Punktreihe besteht also aus den $p = 4$ Gewichten 0, 0, 2, 0; nach § 8 ist $4 \mathfrak{b}_1 = \frac{4}{a}$ ($a =$ Würfelkante $=$ Länge der $\mathfrak{a}_i$-Achsen) als primitive Translation der Punktreihe anzusehen und es gibt 4 Ebenen innerhalb der Ebenenfolge (100), die in den Abständen $a/4$ einander folgen und deren elektrische Belastungen $\mu_0 \ldots \mu_3$ nach dem Satz von § 8 werden:

$$\mu_{s'} = \frac{a}{p} \sum_n^{0 \ldots 3} G_n e^{2\pi i s' \frac{n}{p}}.$$

Insbesondere wird hiernach:

$$\begin{aligned} \mu_0 &= \frac{a}{4} \cdot 8 \frac{\varepsilon}{v_a} \cdot (0 + 0 + 2 + 0) &&= \frac{4\varepsilon}{a^2}, \\ \mu_1 &= \quad \text{»} \quad (0 + 0 + 2 \cdot e^{\pi i} + 0) &&= -\frac{4\varepsilon}{a^2}, \\ \mu_2 &= \quad \text{»} \quad (0 + 0 + 2\, e^{2\pi i} + 0) &&= \frac{4\varepsilon}{a^2}, \\ \mu_3 &= \quad \text{»} \quad (0 + 0 + 2\, e^{3\pi i} + 0) &&= -\frac{4\varepsilon}{a^2}. \end{aligned}$$

Fig. 6.

1) D. h. von der Form $4n + 0$.

Dies einfache Ergebnis wird durch Fig. 6 dargestellt; man liest es auch unmittelbar an der nebenstehenden Abbildung Fig. 7 des Flußspatgitters ab.

Fig. 7.

β) Das gleiche für die Dodekaederebenen (110). Gewichte der Punktreihe im reziproken Gitter:

G_{000}	G_{110}	G_{220}	G_{330}	G_{440}	G_{550} ...
0	0	0	0	0	0 ...

Alle Gewichte sind 0, also auch alle Ebenenbelastungen: jede einzelne Ebene ist in sich neutral.

γ) Belastung der Oktaederebenen (111). Gewichte der Punktreihe im reziproken Gitter:

G_{000}	G_{111}	G_{222}	G_{333}	G_{444}	G_{555}	G_{666}	G_{777}	G_{888}	...
0	1	2	1	0	1	2	1	0	...

Also $p = 4$, Belastungen

$$\mu_0 = \frac{d_{okt}}{4}\, 8\, \frac{\varepsilon}{v_a}\,(0 + 1 + 2 + 1) = \frac{8}{\sqrt{3}}\,\frac{\varepsilon}{a^2},$$

$$\mu_1 = \ldots\ldots \left(0 + e^{\frac{\pi i}{2}} + 2e^{\pi i} + e^{\frac{3}{2}\pi i}\right) = -\,\frac{4}{\sqrt{3}}\,\frac{\varepsilon}{a^2},$$

$$\mu_2 = \ldots\ldots (0 + e^{\pi i} + 2e^{2\pi i} + e^{3\pi i}) = 0,$$

$$\mu_3 = \ldots\ldots \left(0 + e^{\frac{8}{2}\pi i} + 2e^{3\pi i} + {}^{\frac{9}{2}\pi i}\right) = -\,\frac{4}{\sqrt{3}}\,\frac{\varepsilon}{a^2}.$$

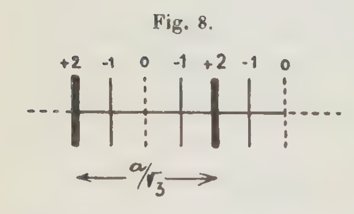


Fig. 8.

Diese Ebenenfolge ist es bekanntlich, welche für die Röntgeninterferenzen besonders charakteristisch ist. Fig. 8 zeigt Abstände und Belastungsverhältnisse an.

δ) Die drei Ebenenfolgen α), β), γ), sind überhaupt die einzigen Typen, die im Flußspatgitter auftreten können. Denn nehmen wir eine beliebige Ebene $(h_1 h_2 h_3)$, deren Symbol (eventuell infolge Erweiterung mit dem Faktor 2) ungemischt sei. Sind die h_i alle ungerade, also $\Sigma h_i \equiv \pm 1$ (mod. 4), so haben wir eine Punktreihe im reziproken Gitter mit einer Gewichtsverteilung wie unter γ). Ist aber $\Sigma h_i \equiv 0$ (mod. 4), so verschwinden sämtliche Gewichte der betreffenden Punktreihe, wie bei β), während sonst der Fall wie bei α) eintritt.

Von den Ebenen (310) und (421), welche oft als natürliche Begrenzungen der Kristalle auftreten, besteht die erste aus einer Folge in sich neutraler Ebenen, die zweite hat gleiche Folge wie die Würfelebene.

§ 10. Die Röntgeninterferenzen des zusammengesetzten Gitters.

In § 4 wurde gezeigt, daß eine Röntgenwelle, deren Feld den periodischen Anteil

$$e^{-i\omega t + i(\mathfrak{k}_1 \mathfrak{r})}$$

hat ($\mathfrak{r}$ = Lage des Aufpunktes), in einem einfachen Gitter ein Feld (13′) erzeugt, das aus ebenen Wellen von den Ausbreitungsvektoren $\mathfrak{K}_h$ besteht. Ein zweites Gitter, das gegen das erste die Verschiebung $\mathfrak{r}_s$ aufweist, wird infolge der späteren Anregung durch die Primärwelle einen Phasenfaktor $e^{i(\mathfrak{k}_1 \mathfrak{r}_s)}$ erhalten, und außerdem ist an Stelle von $\mathfrak{r}$ die Aufpunktskoordinate $\mathfrak{r} - \mathfrak{r}_s$ in (13′) einzusetzen. Das von diesem Teilgitter ausgehende Feld hat somit die Form

$$e^{i(\mathfrak{k}_1 \mathfrak{r}_s)} \frac{1}{v_a} \sum_h A_h e^{i(\mathfrak{K}_h,\, \mathfrak{r} - \mathfrak{r}_s)} = \sum_h e^{-2\pi i(\mathfrak{h} \mathfrak{r}_s)} \frac{1}{v_a} A_h e^{i(\mathfrak{K}_h \mathfrak{r})}.$$

Berücksichtigen wir noch, daß die verschiedenen Teilgitter verschieden stark reagieren — entsprechend dem Streuungsvermögen ihrer Atomsorte, das mit $\mathfrak{m}_s$ bezeichnet werde — und setzen wir deshalb die Felder proportional zu $\mathfrak{m}_s$, so wird das gesamte im zusammengesetzten Gitter erzeugte Feld (wieder bis auf den zeitlichen Faktor $e^{-i\omega t}$):

$$\mathfrak{F} = \sum_h \left\{ \frac{1}{v_a} \sum_s \mathfrak{m}_s e^{-2\pi i(\mathfrak{h} \mathfrak{r}_s)} \right\} \cdot A_h e^{i(\mathfrak{K}_h \mathfrak{r})}, \tag{30}$$

was wir auch nach (23) schreiben können:

$$\mathfrak{F} = \sum_h \overline{G}_h A_h e^{i(\mathfrak{K}_h \mathfrak{r})}. \tag{30'}$$

Das Feld unterscheidet sich somit von dem des einfachen Gitters dadurch, daß jede ebene Welle, die nach § 4 durch einen Gitterpunkt des reziproken Gitters dargestellt wird, noch mit dessen Gewicht multipliziert auftritt — und zwar ist das rückwärts reziproke Gewicht hierfür zu nehmen.

Das verallgemeinerte reziproke Gitter stellt mithin die im zusammengesetzten Gitter möglichen Röntgeninterferenzen ebenso vollständig dar, wie es in Teil I von den einfachen Gittern beschrieben wurde. Die Gewichte $\overline{G}_h$ sind nichts anderes als die in der Theorie der Röntgeninterferenzen wohlbekannten »Strukturfaktoren«. Es ist sehr bemerkenswert, daß unsere mit rein geometrischen Absichten und von einem rein geometrischen Ausgangspunkt aus unternommene Untersuchung ganz genau auf den »Strukturfaktor« führt, also auf diejenige Größe in der sich der Einfluß der Struktur auf die Intensität der Röntgenbilder zeigt. Hierin liegt die praktische Bedeutung des reziproken Gitters für die Darstellung und Verwertung der Ergebnisse der Röntgenaufnahmen.

Der einzelne Interferenzstrahl, der durch Reflexion des Primärstrahls an der Netzebene mit dem Millerschen Indextripel (h_i) entsteht, hat nach (30′) eine (komplexe) Amplitude

$$A_h \bar{G}_h .$$

Seine Intensität ist, wenn die Striche den absoluten Betrag andeuten, proportional zu

$$|A_h|^2 \cdot |\bar{G}_h|^2.$$

Um die Struktur zu ermitteln, vergleichen wir diese Intensität mit derjenigen, die in einem einfachen Translationsgitter unter gleichen Bedingungen entstehen würde, und finden als Verhältnis:

$$|\bar{G}_h|^2.$$

Beim Intensitätsvergleich der Interferenzen mit denen eines einfachen Gitters werden nicht die Gewichte selbst, sondern nur ihre absoluten Beträge ermittelt.

Machen wir die Annahme (die sich bisher bewährt hat und z. B. von Bragg untersucht worden ist), daß die Streuungsvermögen $\mathfrak{m}_s$ reelle Zahlen sind (also die das Atom verlassende Kugelwelle gleiche Phase mit der erregenden Welle hat), so ist

$$(31) \qquad |\bar{G}_h|^2 = |G_h|^2 = G_h \bar{G}_h = \sum_{s,\, s'} \mathfrak{m}_s \mathfrak{m}_{s'} \cos 2\pi (\mathfrak{h}, \mathfrak{r}_s - \mathfrak{r}_{s'}) .$$

Wir sehen hieraus, daß wir röntgenmäßig nicht zwischen einem rechten und einem linken Gitter unterscheiden können, da ja die gemessenen Absolutbeträge ebensogut mit Faktoren $e^{i\chi_h}$ wie mit Faktoren $e^{-i\chi_h}$ zu komplexen Gewichten erweitert werden können.

Zweitens sehen wir, daß die Beträge $|G_h|$ nicht von dem zufällig gewählten Anfangspunkt abhängen, sondern nur die Differenzen der Basiskoordinaten, $\mathfrak{r}_s - \mathfrak{r}_{s'}$, enthalten. Wir werden also die Messungen stets durch eine primitive Beschreibung der Basis erklären können.

Schließlich ist es uns von hier aus möglich, den Weg zur Ermittlung der Kristallstruktur aus den Röntgenaufnahmen mathematisch zu formulieren.

Nehmen wir zunächst an, es sei uns eine völlig (auch chemisch) unbekannte Substanz vorgelegt, die Interferenzen — sei es nach Laue, Bragg oder Debye-Scherrer — gibt. Wir werden dann, wie in Teil I geschildert, zunächst das Geometrische der Interferenzen, also die Reflexionswinkel, verarbeiten und daraus das reziproke Gitter ohne Gewichte gewinnen.

Sodann wird unsere Aufgabe sein, bei möglichst vielen Flecken die Intensitäten mit denen eines einfachen Gitters zu vergleichen[1]) und mög-

---

[1]) Bei den Braggschen Messungen geschieht dies dadurch, daß ein »Normalabfall« für die Reflexionen steigender Ordnung angesetzt wird (100 : 20 : 7 : 4 nach Bragg;

lichst viele Absolutwerte $|G_h|$ zu erhalten. Voraussetzung für eine erfolgreiche Bestimmung ist, daß wir in den Werten $|G_h|$, die wir uns an die Gitterpunkte geschrieben denken, die Periode des reziproken Gitters erkennen.

Ist dies der Fall — wie es bei genügend vielen Messungen sein muß — so kommt als weiterer mathematischer Schritt die Ergänzung der Absolutwerte $|G_h|$ durch (zu bestimmende) Faktoren $e^{i\chi_h}$ zu Gewichten, d. h. zu komplexen Zahlen, die untereinander in einem Zusammenhang stehen, wie durch (16''') dargestellten Werte. Dieser Schritt hat eine gewisse Analogie zu der Einordnung der Werte von $\sin^2\vartheta$ in eine quadratische Form, siehe § 4.

Sind die Gewichte selbst bekannt, so folgt die Basis, indem man das reziproke Gitter bildet.

Wir haben hierbei gar keine Kenntnis der untersuchten Substanz vorausgesetzt. Könnte man genügend viele Interferenzen erhalten, so wäre eine vollständige chemische und kristallographische Analyse durch Interferenzen auf dem geschilderten Wege möglich. Die wirkliche Analyse gestaltet sich erheblich anders, weil man zwar nur über eine beschränkte Anzahl von Messungen, aber dafür über die Kenntnis des chemischen Aufbaues, des spezifischen Gewichts, eventuell der kristallographischen Symmetrieklasse der Substanz verfügt. Man weiß dann: es kommen nur Streuungsvermögen $\mathfrak{m}_1$, $\mathfrak{m}_2$ ... vor; von den J Punkten, die im Primärgitter mit Atomen besetzt sein könnten, tragen nur S eine von 0 verschiedene Masse; infolgedessen bestehen $J - S$ lineare Beziehungen zwischen den Gewichten (vgl. (22))

$$\sum_h G_h e^{2\pi i \sum_i h_i \frac{s_i}{p_i}} = 0 ,$$

und es gibt eigentlich nur S unabhängige lineare Kombinationen der Gewichte usw. Hierdurch, und noch mehr durch die Kenntnis der Symmetrieklasse, wird die Anzahl von Gewichten, die festgestellt werden müssen, wesentlich herabgesetzt. Es würde zu weit führen, das jetzt noch zu diskutieren, doch hoffe ich bald darauf zurückzukommen.

Jedenfalls scheint es mir, daß sich hier ein Weg bietet, um in übersichtlicher und allgemeiner Weise manche Fragen behandeln zu können, die sich bei der Erforschung der Kristallstruktur durch Röntgenstrahlen

---

Vegard benutzt auch andere Zahlen) und die Abweichungen von diesen Verhältnissen dem Struktureinfluß zugeschrieben werden. Bei Debije-Scherrer wird das gleiche rechnerisch erreicht durch Berücksichtigung des Lorentzschen und Debijeschen Faktors und der Kombinationshäufigkeit der Flächen. Bei der Diskussion von Laueaufnahmen dürfen aus demselben Grunde nur Flecken mit gleichem Aufzählungsindex verglichen werden.

aufdrängen. Ich nenne nur diese eine, die durch eine Arbeit von H. Tertsch[1]) nahegelegt wird: wieviele Messungen von Reflexionen an einem Kristall sind notwendig, um seine Struktur eindeutig festzulegen?

Darüber hinaus aber wird die Methode des verallgemeinerten reziproken Gitters hoffentlich bald zu einem brauchbaren Mittel der praktischen Strukturerforschung sich gestalten lassen.

Zusammenfassung: 1. Es wird gezeigt, wie durch passende Normierung das in der Strukturtheorie schon von jeher gebrauchte polare Gitter (Bravais) an Einfachheit gewinnt und sich bequem vektoriell darstellen läßt.

2. Das durch diese Normierung erhaltene »reziproke Gitter« stellt die Ebenenkoordinaten des »Primärgitters« dar. Komponenten von Vektoren bezüglich der reziproken Achsen transformieren sich besonders einfach. Das reziproke Gitter bewährt sich bei der Darstellung von Funktionen, die im Primärgitter periodisch sind, z. B. Feldern von Licht- oder Röntgenwellen.

3. Dies gilt zunächst nur für »einfache« Primärgitter, d. h. reine Translationsgitter. Es wird gezeigt, in welcher Art durch Beschwerung der Punkte des reziproken Gitters mit Gewichten eine Erweiterung vorgenommen werden kann, derart, daß auch »zusammengesetzte« Primärgitter (»Gitterkomplexe« in Grothscher Bezeichnung) durch das reziproke völlig gekennzeichnet werden. Dabei bleibt das reziproke eine Beschreibung des primären Gitters nach seinen Ebenen, — deren Richtungen, Abstandsfolgen, Belastungen.

4. Es wird gezeigt, wie sich aus dem reziproken das primäre Gitter wiedergewinnen läßt.

5. Auch für das zusammengesetzte Gitter besteht ein enger Zusammenhang zwischen Röntgeninterferenzen und reziprokem Gitter. Die Aufgabe der Strukturerforschung kann dadurch mathematisch-algebraisch formuliert werden.

München, Institut f. theoret. Physik der Universität.

---

1) Tschermaks Min. u. petrogr. Mitt. 34 (1917).

VIII. Chemisch-kristallographische Notizen.

Von

H. Steinmetz in München.

(Mit 11 Textfiguren.)

Als P. v. Groth für seine »Elemente der physikalischen und chemischen Kristallographie« die Beispiele für die einzelnen Symmetrieklassen zusammenstellte, ergaben sich in deren Beschreibung eine Anzahl von Lücken, die sich oft nur auf einzelne Daten, wie Spaltbarkeit, Ätzfiguren, optisches Verhalten bezogen. Verfasser hat es unternommen, in den letzten Jahren solche Lücken nach Möglichkeit auszufüllen, und die Ergebnisse dieser Vervollständigungsarbeit sind in Kürze in dem genannten Werke bei der Beschreibung der einzelnen Substanzen aufgeführt. Im folgenden werden sie nun ausführlicher mit allen Einzelheiten mitgeteilt; da es sich nicht um ein zusammenhängendes Thema handelt, so werden die einzelnen Substanzen alphabetisch aufgeführt; die Beschreibung einiger triklin-kristallisierender Substanzen wird im Zusammenhang mit anderen Messungen später veröffentlicht werden.

Alanin. $CH_3 . CHNH_2 . COOH$.

An sehr dünn prismatischen Kristallen aus Wasser wurde eine unvollkommene Spaltbarkeit nach $a\{100\}$ und $m\{110\}$ beobachtet. Als Achsenebene wurde im Gegensatz zu Schmelcher[1]), der $c\{001\}$ angibt, $b\{010\}$ gefunden mit c als spitzer Bisektrix.

Ammonium-Molybdat, gewöhnliches. $(MoO_4)_3(NH_4)_3H_3 . (MoO_4)_3(NH_4)_2H_4$.

Aus wässeriger Lösung scheidet sich die in Groths Chem. Krist. II, 603 unter Fig. 776 abgebildete Kombination der drei Zonen [001], [$\bar{1}$01] und [102] aus. Jede dieser drei Zonen zeigt starke Streifung und Neigung zur Bildung vizinaler Flächen. Doch setzt die Streifung an den Kanten der

1) Diese Zeitschr. 1892, **20**, 127. Vgl. Groth, Chem. Krist. III, 214.

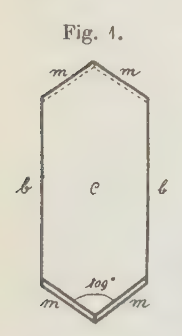
Flächen einer Zone immer deutlich ab, es handelt sich also hierbei sicher nicht um Zwillingsstreifung, bzw. lammellar zusammengesetzte Kristalle.

Parallel {010} ist eine sehr vollkommene Spaltbarkeit vorhanden. Durch Spaltungsplättchen sieht man im Konoskop das niemals ganz störungsfreie Interferenzbild der Normalen zur Achsenebene; letztere ist also {010}. Eine Achse ist im Interferenzbild durch Schliffe parallel {100} sichtbar und steht angenähert senkrecht zur Zone [001]; die andere steht ungefähr senkrecht dazu, $2V$ also etwa 90°.

Benzidin. $(NH_2)C_6H_4.H_4C_6(NH_2)$.

Aus warmer, sich abkühlender Lösung in Wasser scheidet sich Benzidin in Form sehr dünner Blättchen ab, die meist dendritisch zu Farrenblättern ähnlichen Gebilden verwachsen sind, weniger zahlreich sich aber auch einzeln finden. Diese Blättchen sind sechsseitig begrenzt; zwei der meist vorherrschend ausgebildeten Parallelseiten sind der Auslöschungsrichtung parallel, die beiden anderen schließen unter sich einen ebenen Winkel von 109° ein, der von jener Auslöschungsrichtung symmetrisch halbiert wird. Fig. 1.

Fig. 1.



Im konvergenten Licht zeigen die Blättchen einen mittleren Teil des Interferenzbildes zweiachsiger Kristalle, und zwar liegt die Ebene der optischen Achsen senkrecht zur meist vorhandenen Längsausdehnung der Blättchen und die 1. Bisektrix ist schätzungsweise 30° gegen die Normale der Blättchenebene geneigt. Optisch positiv. Nach diesem Befunde kristallisiert Benzidin monoklin.

Mieleitner[1]) hatte trikline Kristalle erhalten; zur Entscheidung der Frage, ob neben der monoklinen noch eine trikline Modifikation vorliege, wurde auf einem Objektträger unter einem Deckgläschen etwas Benzidin geschmolzen, und diese Schmelze gleichzeitig auf der einen Seite mit »monoklinem« Benzidin auf der anderen Seite mit etwas Pulver von einem Originalkristall Mieleitners geimpft. Von beiden Impfpunkten ausstrahlend bildete sich jedoch bei wiederholten Versuchen immer nur die gleiche, monokline Modifikation, und keine Beobachtung deutete auf verschiedene Modifikationen. Es war also zu vermuten, daß die trikline Ausbildung der Kristalle Mieleitners nur eine scheinbare ist. Daher wurde aus einem »triklinen« Benzidinkristall senkrecht zur Prismenzone eine Platte geschliffen; sie zeigte an keiner Stelle normale Auslöschung oder ein Achsenbild, sondern erwies sich als aus zahlreichen neben- und übereinander gelagerten Lamellen bestehend zusammengesetzt. Die Längsausdehnung der

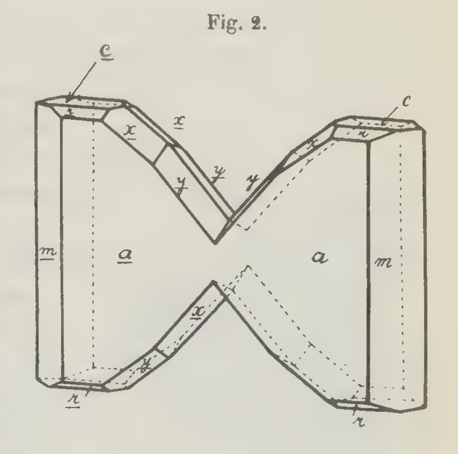
1) Diese Zeitschr. 1914, **55**, 51. Vgl. Groth, Chem. Krist. V, 21.

Lamellen entsprach der b-Achse, wenn man den l. c. abgebildeten Kristall als monoklin domatisch auffaßt. Außerdem zeigte dieselbe Platte noch eine deutlich ausgeprägte Unstetigkeitsgrenze durch die Mitte des Kristalls und senkrecht zu den Lamellen, die den Kristall in einen feiner und einen weniger fein lamellaren Anteil teilte; diese beiden Anteile entsprachen den Zwillingsindividuen des triklin asymmetrisch aufgefaßten Kristalls. Demnach scheint keine trikline Modifikation des Benzidins zu bestehen; der trikline Charakter der von Mieleitner aus Amylazetat erhaltenen Kristalle ist jedenfalls nur »äußerlich« eine Folge sehr komplizierter Zwillingsverwachsung und entspricht nicht einer homogenen triklinen Struktur.

Cumarin. $C_6H_4\left\langle\begin{matrix} CH : CH \\ \mid \\ O \text{—} CO \end{matrix}\right.$

Aus Alkohol entstehen beim langsamen Abkühlen von 30° auf 15° Kristalle tafelig nach $a\{100\}$ und verlängert nach der b-Achse mit $r\{101\}$ und $c\{001\}$, die am rechten und linken Ende gleichartig mit den Flächen $m\{110\}$ und $\{1\bar{1}0\}$ begrenzt sind, somit also nichts von der hemimorphen Natur des Cumarins erkennen lassen; sie können als Zwillinge nach $\{010\}$ aufgefaßt werden. Beim langsamen Verdunsten alkoholischer oder wässerigalkoholischer Lösungen entstehen auch ausgeprägt hemimorphe Kristalle; am einen Ende sind sie begrenzt von $m\{110\}$, am anderen von meist unvollkommen entwickelten Flächen der Pyramiden $x\{1\bar{2}1\}$ und $y\{1\bar{3}1\}$ und schlecht ausgebildeten Flächen von $m\{1\bar{1}0\}$. Charakteristisch sind die schon von Scacchi[1]) beobachteten Zwillinge nach $\{010\}$, verwachsen an $(0\bar{1}0)$ und $(0\bar{1}0)$. Die von Scacchi angegebenen Winkel $(101):(100) = 69°24'$ und $(110):(100) = 44°31'$ wurden zu $69°57'$ und $44°23'$ gefunden.

Fig. 2.



Infolge von zahlreichen feinen orientierten Hohlräumen sind die Kristalle meist trübe und weiß; nur bei sehr langsamem Wachstum lassen sich einigermaßen durchsichtige Täfelchen erhalten.

Parallel $\{001\}$ ist vollkommene Spaltbarkeit vorhanden. Die Ebene der optischen Achsen ist $\{001\}$; die erste Bisektrix ist die b-Achse; $2V$ ist

---

1) Rendic. Accad. d. Sc. fis. e nat. Napoli Aug. 1884. Vgl. Groth, Chem. Krist. IV, 620.

klein; beim Abkühlen eines erwärmten (und dabei teilweise sublimierten) Kristalls wurde bei der Bestäubung die Zwillingsmitte gelb, die Enden rot.

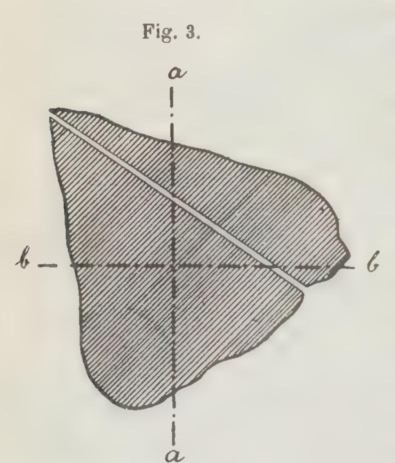
Essigsäure.

Um Kristalle der Verbindung $CH_3 . CO_2H$ zu erhalten, geht man zweckmäßig nicht von der reinen, wasserfreien Säure aus, da diese bei 17.5° (wenn Unterkühlung durch Impfen vermieden wird) erstarrende Flüssigkeit im allgemeinen weniger gut ausgebildete Dendriten liefert, als solche mit einigen Prozent Wassergehalt.

Die besten Ergebnisse wurden mit einer Säure erhalten, die zwischen + 6° bis 0° Kristalle ausschied. Zusätze von Alkohol, Äther, Chloroform oder Azeton zeigten gegenüber der wässerigen Säure keine wesentlichen Vorteile. An der freien Luft beschlagen sich die Eisessigkristalle sofort mit Wasser; zur Beobachtung ist daher ein kalter, trockener Wintertag am meisten geeignet.

Auch bei sehr langsamem Abkühlen der Flüssigkeit entstehen niemals ausgebildete Kristalle, sondern nur dünne Platten mit unregelmäßiger Begrenzung; der größte Teil derselben ist mit einem System feiner paralleler Linien bedeckt, die ab und zu von einem schmalen Linienbündel unter einem ebenen Winkel von etwa 68° durchzogen sind. Dadurch entsteht eine federartige, dendritische Struktur. Fig. 3. Nach beiden Richtungen ist unvollkommene Spaltbarkeit vorhanden. Bei Versuchen zur Herstellung dieser Spaltbarkeit zeigte sich, daß bei mechanischen Verbiegungen Zwillinge nach einer Gleitfläche auftreten, deren Spur $a—a$ symmetrisch zu den beiden Dendritenrichtungen gelegen ist, so daß von ihr der Winkel von 112° halbiert wird. Biegt man eine Essigsäureplatte um jene Richtung als Biegungsachse, so läßt sich die Platte leicht in ein schwach gewelltes Gebilde von Plattensegmenten umformen, deren einzelne Teile unter einem stumpfen Winkel von 6—10° zusammenstoßen, und dessen sämtliche Kanten im Wellenberg bzw. -tal jener Richtung parallel sind. Eine genaue Messung ist wegen der Biegsamkeit der Plättchen nicht möglich.

Fig. 3.



Parallel zur Gleitflächenspur liegt die eine Auslöschungsrichtung. Die dazu senkrechte Richtung entspricht der Ebene der optischen Achsen $b—b$. Man sieht im Konoskop das Interferenzbild der stumpfen Bisektrix, normal

zur Ebene der Plättchen. Der Achsenwinkel ist ziemlich klein, Doppelbrechung negativ.

Demnach sind die Kristalle der Essigsäure als rhombisch anzusehen: Nimmt man die Achsenebene als $\{100\}$, die Ebene der Plättchen als $\{001\}$, die beiden Dendritenrichtungen als $\{110\}$ und $\{1\bar{1}0\}$, so ergibt sich ein angenähertes Achsenverhältnis von $a:b = 0{,}67:1$. Die spitze Bisektrix ist die b-Achse. Als Gleitfläche käme nach dieser Aufstellung ein $\{0kl\}$ in Frage, das gegen die c-Achse unter einem sehr spitzen Winkel geneigt ist; die »Ebene der Schiebung« ist dann $\{100\}$[1]).

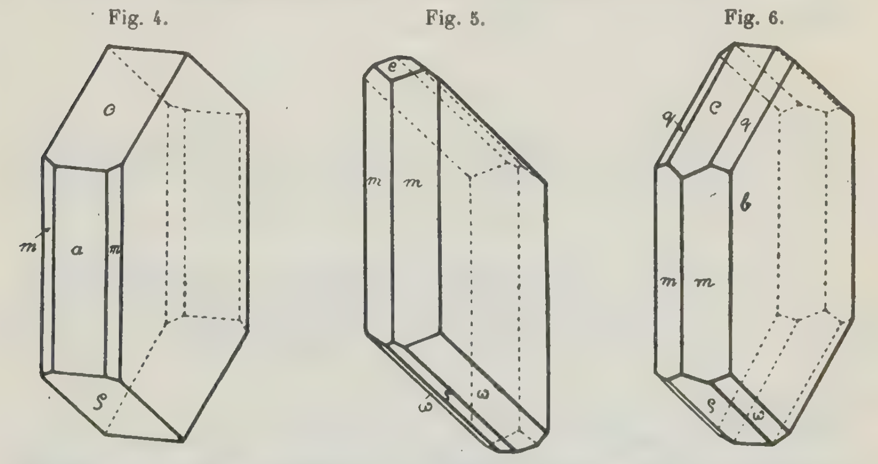
K. Schaum[2]) zählt Essigsäure ohne Angabe von Einzelheiten unter dimorphen Substanzen auf. Die erhaltenen Kristallplättchen wurden in einem Temperaturintervall von — 25° bis zum Schmelzpunkt untersucht, ohne daß sich eine Spur einer Umwandlungserscheinung gezeigt hätte. Jedenfalls stellen die mitgeteilten Beobachtungen die charakteristischen Eigenschaften des sich normaler Weise bildenden Eisessigs dar.

Glykolsäure.

Monoklin prismatisch; $a:b:c = 0{,}8473:1:0{,}7385$. $\beta = 114°57'$.

Beobachtete Formen: $b\{010\}$, $a\{100\}$, $c\{001\}$, $m\{110\}$, $q\{011\}$, $\varrho\{10\bar{1}\}$, $\omega\{11\bar{1}\}$.

Die Substanz wurde aus Azeton und Alkohol kristallisiert. Die einfachsten Kombinationen entstehen bei rascher Kristallisation übersättigter



Azetonlösungen: dicke Tafeln nach b, meist etwas parallel der c-Achse verlängert, mit a, c und ϱ; öfters kommen dazu noch die Flächen von m Fig. 4,

1) Vgl. A. Johnsen, Struktureigenschaften der Kristalle, Fortschritte der Min. usw. 1913, 117.

2) K. Schaum, K. Schaeling und Fr. Klausing, Lieb. Annal. 1915, **161**, 193.

selten und nur mit schmalen Flächen auch die Formen q und ω. Aus der ziemlich zähflüssigen Lösung in Alkohol kristallisiert die Substanz in mehr oder weniger dicken Tafeln nach b, begrenzt von m, ω und ϱ; c ist in der Regel nur untergeordnet ausgebildet, a nur als ganz feine kaum erkennbare Leiste. Fig. 5. Aus Azetonlösungen kristallisiert die Glykolsäure in oft Zentimeter großen Tafeln nach b mit wohl ausgebildeten c und ϱ, sowie m, q und ω; a ist, wenn überhaupt vorhanden, stets sehr schmal. Der pseudohexagonale Habitus (mit b als Basis!) herrscht vor; meist sind die Kristalle parallel der c-Achse etwas verlängert, die beiden anderen Zonen [100] und [101] gleich groß ausgebildet, selten herrscht deren eine wesentlich vor. Fig. 6.

Winkeltabelle:		Berechnet:	Beobachtet:
$a : c$	$= (100) : (001) =$	—	*65° 03′
$\varrho : c$	$= (\bar{1}01) : (001) =$	—	*51 20
$m : a$	$= (110) : (100) =$	—	*37 32
$m : c$	$= (110) : (001) =$	70° 27′	70 20
$q : c$	$= (011) : (001) =$	33 48⅓	33 47
$q : a$	$= (011) : (100) =$	69 29	69 25
$q : \varrho$	$= (011) : (\bar{1}01) =$	58 43½	59 06
$q : m$	$= (011) : (110) =$	51 54½	51 40
$\omega : c$	$= (11\bar{1}) : (00\bar{1}) =$	58 36	58 45
$\omega : a$	$= (11\bar{1}) : (100) =$	68 15	68 10
$\omega : \varrho$	$= (\bar{1}11) : (\bar{1}01) =$	33 29	33 28
$\omega : m$	$= (11\bar{1}) : (110) =$	50 57	50 55
$\omega : q$	$= (\bar{1}11) : (011) =$	42 16	42 18
$\varrho : m$	$= (10\bar{1}) : (110) =$	69 22	69 18

Sehr unvollkommene Spaltbarkeit nach b; der oft schichtenweise Aufbau der Kristalle nach den Zonen [100] und [101] mit orientiert eingelagerten Luft- und Flüssigkeitseinschlüssen täuscht leicht Spaltbarkeit nach c und ϱ vor.

Die Ebenen der optischen Achsen sind senkrecht zur Symmetrieebene, etwa 2½° gegen die c-Achse im spitzen Winkel β geneigt; die stumpfe Bisektrix ist senkrecht zu {010}. Optischer Charakter negativ.

Haematoxylin. $C_{16}H_{14}O_6 . 3H_2O$.

Die Untersuchung ergab an einem aus Alkohol kristallisierten Präparat von E. Merck Identität mit den Angaben von Grünling[1]). Die Ätzfiguren auf {100} sind langgestreckte Dreiecke und beweisen die Polarität der b-Achse. Die Substanz gehört somit der monoklin-sphenoidischen Symmetrieklasse an.

---

1) Diese Zeitschr. 1883, 7, 584. Vgl. auch Groth, Chem. Krist. V, 649.

Lupinin-Nitrat[1]. $C_{10}H_{19}ON.HNO_3$.

Auf Spaltflächen parallel der Basis entstehen mit Weingeist neben vielen symmetrisch gestellten Ätzfiguren auch solche, die einer Pyramide 3. Stellung entsprechen und zwar auf den beiden Basisflächen in paralleler Stellung; demnach ist Lupininnitrat in die dipyramidale, nicht die trapezoedrische Klasse einzureihen.

Im übrigen ist Lupinin-Nitrat nur angenähert tetragonal; das Achsenbild weist auf eine optisch zweiachsige Substanz hin mit etwa 5° scheinbarem Achsenwinkel. Beim Parallelverschieben von Spaltplättchen ändert sich fortwährend sprungweise die Lage der Ebene der optischen Achsen, parallel {100} und {010}. Im parallelen Licht zeigt die Basis bei dickeren Platten anormale Doppelbrechung, so daß eine allenfallsige schwache Drehung der Polarisationsebene überdeckt wird.

Natriumphosphate.

1. **Trinatriumphosphat, Dodekahydrat.** $PO_4Na_3.12H_2O$[2].

Trigonal rhomboedrisch. $\alpha = 111°44'$ ($a : c = 1 : 0{,}5324$).

Das Salz wurde hergestellt durch Einengen einer Lösung von Mononatriumphosphat mit 2½ Molekülen Natriumhydroxyd. Beim Abkühlen der konzentrierten Lösung von etwa 40° scheidet es sich als dichter, feinfaseriger Kristallfilz ab. Das abgesogene Salz wurde in Wasser mit etwa ½ Mol. Natriumhydroxyd gelöst und dann langsam im schwedischen Topf zwischen 35°—25° kristallisiert. Dabei bilden sich 1—2 cm lange bis 0,5 cm dicke Prismen mit Basis, untergeordnet das Rhomboeder *r* zeigend.

Fig. 7.

Bei tieferer Temperatur, auch beim Eindunsten der Lösung über SO_4H_2 bei Zimmertemperatur entstehen sehr feine Prismen, am Ende vorwiegend vom Rhomboeder, ohne Basis begrenzt.

Die Prismenzone ist immer längsgestreift. Auch die besten, zwischen 35° und 25° erhaltenen Kristalle zeigen fast niemals das Prisma {10$\bar{1}$0} als solches, sondern jede Fläche ist durch mindestens zwei Vizinale ersetzt, die an einem besonders gut entwickelten Kristall ziemlich konstant den Winkel von 1°25′ miteinander einschließen. (In der Fig. 7 sind diese Streifungsvizinalen weggelassen.) Bei gewöhnlicher Tem-

---

1) Scheibe, Krist. Unters. d. Lup. u. d. Salze. Diss. Halle 1882. Ausz. Diese Zeitschr. 7, 416. Vgl. Groth, Chem. Krist. V, 977.

2) In P. v. Groths Elemente usf. auf Seite 235 versehentlich als Natriumtriphosphat statt als Trinatriumphosphat bezeichnet; ebenso auch im Register.

peratur erhaltene Kristalle zeigen so starke Streifung, daß die Lage der vorhandenen Flächen sehr unübersichtlich wird. In der Nähe der Prismen 1. und 2. Stellung häufen sich zwar bei der Messung der Prismenzone die Reflexe, doch sind diese Prismenflächen selbst gar nicht oft als solche ausgebildet. Trigonale Prismen wurden nicht beobachtet.

Beobachtete Formen: $m\{2\bar{1}\bar{1}\} = \{10\bar{1}0\}$, $a\{10\bar{1}\} = \{11\bar{2}0\}$, hexagonale Prismen 3. Stellung, $c\{111\} = \{0001\}$, $r\{100\} = \{10\bar{1}1\}$.

$r:c = (100):(111) =$	—	*31° 35′
$r:r = (100):(010) =$	53° 57′	54 10

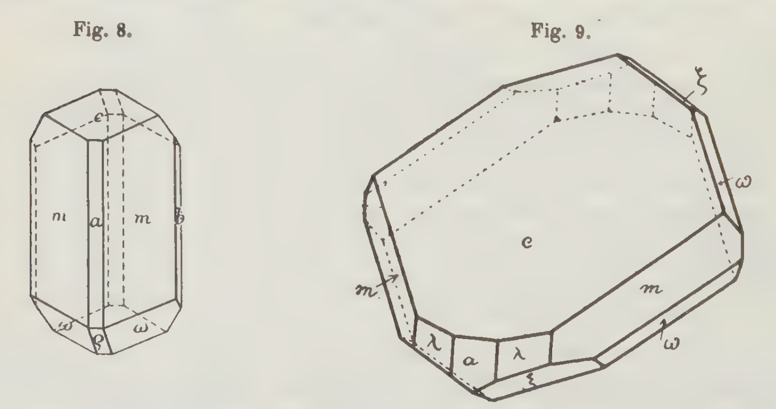
Deutlich spaltbar nach $\{2\bar{1}\bar{1}\}$; optisch positiv, schwache Doppelbrechung, kein optisches Drehungsvermögen.

Die Ätzfiguren (mit Wasser) sind auf der Basis z. T. den Kanten parallel gestellte Dreiecke, z. T. auch solche der 3. Stellung. Die Figuren auf den Flächen der Prismenzone beweisen, daß keine Prismenfläche Symmetrieebene ist.

2. **Hydrogen-dinatriumphosphat-Dodekahydrat.** $H.Na_2PO_4.12\,H_2O$.

Das Salz wurde gelegentlich der Kristallisationsversuche des vorigen Salzes erhalten, indem die alkalischen Lösungen des letzteren an der Luft CO_2 absorbierten und dadurch ein Teil des Trinatrium- in das Dinatriumphosphat übergeführt wurde.

Der Habitus der so gebildeten Kristalle war insofern ungewöhnlich, als an Stelle der bisher beobachteten prismatischen Kristalle, Fig. 8, Tafeln



nach der Basis erschienen, Fig. 9. Die randliche Begrenzung bildete vorherrschend das Prisma $m\{110\}$, daneben an einigen Kristallen ein Prisma $\lambda\{18.5.0\}$. Ferner erschien neben der »Pyramide« $\omega\{\bar{1}11\}$ mit großen Flächen auch die Form $\xi\{\bar{8}38\}$, die auch schon von Dufet[1]) beobachtet

1) Bull. soc. fr. min. 1887, **10**, 87. Vgl. Groth, Chem. Krist. II, 808.

worden war, und die trotz ihres komplizierten Zeichens als ganz sicher gestellt betrachtet werden kann. Bemerkenswert ist noch, daß {18.5.0} und {$\bar{8}$38} nicht in einer Zone mit der Basis c liegen; die Bildung von Formen mit komplizierten Indizes scheint also eine Besonderheit dieses Körpers zu sein. Von ϱ{10$\bar{1}$} und b{010} waren nur Andeutungen vorhanden.

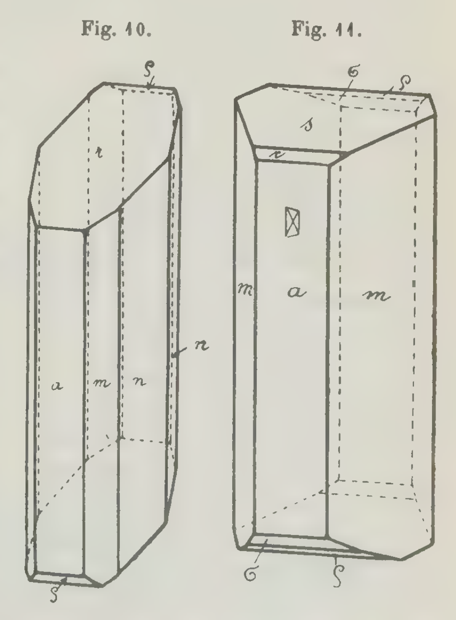
		Ber. Dufet:	Gef. Steinmetz:
$a:c$	= (100):(001)	= *58° 36′	58° 38′
$a:m$	= (100):(110)	= *56 02	56 03
$c:m$	= (001):(110)	= 73 04	73 03
$a:\lambda$	= (100):(18.5.0)	= 22 24	22 29 ; Grenzen 22° 26′—34′
	= (100):(15.4.0)	= 21 09	—
	= (100):(11.3.0)	= 22 02	—
$c:\lambda$	= (001):(18.5.0)	= 61 12	ca. 61½
$c:\xi$	= (001):($\bar{8}$.3.8)	= 55 15	55 00
$\xi:\xi$	= ($\bar{8}$38):($\bar{8}\bar{3}$8)	= 53 22	53 13
$\omega:\omega$	= ($\bar{1}$11):($\bar{1}\bar{1}$1)	= 106 32	106 55

Die zunächst klaren Kristalle verwittern in wenigen Minuten.

Strychnin-Nitrat. $C_{21}H_{22}N_2O_2.NO_3H$.

Monoklin sphenoidisch; $a:b:c = 1{,}904:1:0{,}888$; $\beta = 90° 33'$.

Zur Untersuchung lag ein sehr schönes technisches Präparat vor, das aus bis 1 cm langen, dünnen und stark gestreiften Prismen bestand und nur selten Endflächen zeigte. Beim Umkristallisieren aus Wasser oder Alkohol bildeten sich beim Eindunsten über Schwefelsäure bei Zimmertemperatur nur sehr kleine aber glänzende Prismen, vorwiegend vom Habitus der Fig. 10. Beim langsamen Abkühlen von Lösungen zwischen 40° und 25° entstanden bis 2 mm dicke Prismen, ebenfalls stark längsgestreift, aber meistens hohl, wenn auch die Endflächen manchmal in Art der Fig. 11 gut meßbar als Begrenzung der Röhrenränder ausgebildet waren.



Beobachtete Formen: a{100}, c{001} nur als Spaltfläche, m{110}, n{120}, r{101}, ϱ{10$\bar{1}$}, s{102}, σ{10$\bar{2}$}.

In der Zone [001] ist nur $a\{100\}$ glatt und eindeutig ausgebildet; die in der Winkeltabelle für m und n angegebenen Werte sind nur mittlere Werte einer großen Anzahl von Streifungsflächen, die sich über das Bereich mehrerer Grade erstrecken; die Achsenwerte sind daher mit einer erheblichen Unsicherheit behaftet. Die Endflächen sind selten vollzählig, in recht wechselnder relativer Größe ausgebildet (Fig. 11); häufiger ist der Typ der Fig. 10.

	Berechnet:	Beobachtet:
$a:m = (100):(110) =$	62° 17′	60° 05′—65° 06′, mit Häufigkeitsmaximum bei $61\frac{1}{2}$° und $62\frac{1}{2}$° 0′.
$a:n = (100):(120) =$	—	*75 17, Grenzen: 72° 24′—76° 30′ mit Häufigkeitsmaximum um den angenommenen Wert.
$a:r = (100):(101) =$	—	*64 32
$a:\varrho = (\bar{1}00):(\bar{1}01) =$	—	*65 26
$a:s = (100):(102) =$	76 21	75 56
$a:\sigma = (\bar{1}00):(\bar{1}02) =$	77 23	76 54
$a:c = (100):(001) =$	89 27	ca. 90

Nach $a\{100\}$ sehr vollkommen spaltbar, deutlich nach c; letztere Spaltbarkeit erscheint stellenweise als feingestreifter Faserbruch, offenbar eine Folge lamellarer Zwillingsbildung nach a; auch nicht lamellare Zwillingsverwachsungen zweier Individuen finden sich nicht selten.

Wie die geometrischen Eigenschaften eine Annäherung an rhombische Symmetrie zeigen, so ist auch die Ebene der optischen Achsen so nahe an der Ebene der c/b-Achsen gelegen, daß bei der unvollkommenen Ausbildungsbeschaffenheit der Prismenzone ihre Neigung im spitzen oder stumpfen Winkel β nicht mit Sicherheit angegeben werden kann.

Die b-Achse ist spitze Bisektrix.

Mit Alkohol erhält man auf a leicht Ätzfiguren, die das Fehlen einer Symmetrieebene parallel {010} beweisen.

Seignettesalz. $C_4H_4O_6KNa \cdot 4\,H_2O$.

Nach {100} unvollkommene, nach {001} sehr unvollkommene Spaltbarkeit; sonst muscheliger Bruch.

Zinkkaliumchlorid. $ZnCl_2 \cdot 2\,KCl$.

Das von Marignac[1]) gemessene, rhombisch bipyramidale Salz spaltet vollkommen nach $b\{010\}$ und zeigt im übrigen muscheligen Bruch.

Die Ebene der optischen Achsen ist {001}. Auf (110) ist die Richtung einer optischen Achse etwa 17° zur Normalen von (110) gegen die b-Achse geneigt für Hg blau, und etwa 14° für Hg gelb, beides scheinbar in Luft.

1) Annales d. mines 1857, (5) **12**, 16. Vgl. Groth, Chem. Krist. I, 342.

IX. Atombau und Kristallstruktur, II.

Von

P. Niggli in Zürich.

(Mit 7 Textfiguren.)

1. Atomvolumen und Atombau.

In Heft I, Bd. 56 dieser Zeitschrift sind statistische Untersuchungen mitgeteilt worden, die über Volumenbeziehungen vikariierender Elemente in isomorphen Kristallen Auskunft geben. Es wurde gezeigt, daß die Atomvolumverhältnisse gleichwertiger Reihen eine Periodizität erkennen lassen, die allgemein für die chemischen Elemente typisch ist, und die heute atomstrukturell gedeutet wird. Es soll deshalb versucht werden das zurzeit im Vordergrund wissenschaftlichen Interesses stehende Problem des Atombaues von den durch diese Untersuchungen gegebenen Grundlagen aus zu diskutieren. Ich kann es mir versagen, auf die speziellen chemischen Eigenschaften der Elemente einzugehen. Meine Ergebnisse sind ja in mancher Hinsicht denen gleich, die Kossel[1]), Vegard[2]), Lewis[3]), Langmuir[4]), Lacomblé[5]) u. a. erhalten haben. Dort finden sich ausgedehnte Betrachtungen über die chemischen Verhältnisse. Der Unterschied zwischen den Theorien dieser Autoren, im weiteren sogar zwischen ihnen und Kohlweiler[6]), scheint mir kein sehr großer zu sein. Das ergibt sich schon aus der Übereinstimmung der Aussagen für die einfachen 1. und 2. Perioden der Elemente. In Einzelheiten steht Annahme gegen Annahme. Vielleicht, daß gerade für die noch unabgeklärten Fragen die Behandlung von einem anderen Gesichtspunkte aus förderlich ist.

---

1) W. Kossel, Ann. d. Physik **49** (1916), 229ff.

2) L. Vegard, Phil. Mag. **35** (1918), 293—327.

3) G. N. Lewis, Journal Am. Chem. Soc. **38** (1916), 762—785.

4) J. Langmuir, Journal Am. Chem. Soc. **38** (1916), 2221—2295; **41** (1919), 1543—1559.

5) A. E. Lacomblé, Zeitschr. f. phys. Chemie **93** (1919), 257—274.

6) E. Kohlweiler, ebenda **93**, 685—716; Phys. Zeitschr. 1920.

Folgende Annahmen liegen meiner Betrachtung zugrunde:

1. Die positive Kernladung der Elemente entspricht der Ordnungszahl.
2. Sie wird im neutralen Atom durch eine der Ordnungszahl entsprechende Zahl negativer »äußerer« Elektronen kompensiert.
3. Die positiv $n$fach geladenen Ionen besitzen n negative Elektronen weniger als zur Kompensation der Kernladung nötig ist, die negativ $n$fach geladenen Ionen n mehr.
4. Die Elektronen umgeben den Kern in (in erster Annäherung) konzentrischen Hüllen. Im kristallisierten Zustand oszillieren sie um bestimmte Lagen oder bewegen sich um sie in Bahnen, die also im Polyederverband stehen.
5. Es gibt gewisse bevorzugte Elektronenanordnungen bzw. Elektronenverteilungen. Durch sie wird das physikalische und chemische Verhalten eines Elementes weitgehend bestimmt. Die Atome suchen ihre Elektronenhülle auf derartige Verteilungsverhältnisse zu bringen.
6. Die chemischen Bindungen und die Bindungen im Kristall sind in diesem Sinne strukturell durch die gegenseitigen Ausgleichsmöglichkeiten in der Elektronenverteilung bedingt. Verschiedene Atome können Elektronen gemeinsam haben und durch sie zusammengekoppelt werden. Es entstehen so Radikale, Komplexe, polyatomere Ionen oder homöopolare Moleküle und ihre zugehörigen Kristallarten. Ein Sonderfall ist gegeben durch Kristalle elektropositiver Elemente. Elektronen werden hier abgegeben und sind im Raumgitter beweglich. In heteropolaren Verbindungen findet der Ausgleich in der Elektronenverteilung dadurch statt, daß vom elektropositiven Bestandteil Elektronen vollständig an den elektronegativen Bestandteil übergehen. Es entstehen beim Auflösen im Wasser dann meistens freie Ionen. Im Kristall halten + und — Ladung die Baugruppen zusammen.

Die Volumbeziehungen, welche im letzten Artikel besprochen wurden, sind für 1—3-wertige Elemente an meist typisch heteropolaren Verbindungen gewonnen worden. Bei solchen ist die Wertigkeit der polaren Bestandteile durch die Zahl der abgegebenen (+ Teilchen), bzw. aufgenommenen (— Teilchen) Elektronen bedingt. Die Ladungen der Ionen geben im Vergleich mit den Ordnungszahlen der neutralen Elemente direkt die Zahl der äußeren Elektronen. Bei der Besprechung sind diese Beziehungen benutzt worden. Die Periodizität im Verhalten der zugehörigen Kristallvolumina trat dadurch in die Erscheinung. Bereits ist auch auf bestimmte immer wiederkehrende Elektronenzahlen aufmerksam gemacht worden. Sie entsprechen den strukturell bevorzugten Verteilungsverhältnissen. Auf sie soll nun näher eingegangen werden. Ausführungen von Lewis, Kossel, Langmuir, Tertsch[1]) usw. müssen dabei zum Teil wiederholt werden.

1) H. Tertsch, Festschrift Cornelio Dölter. Dresden und Leipzig 1920.

Die Hauptreihe der elektropositiven Bestandteile ist in folgender Tabelle in bezug auf Elektronenzahlen und Elektronenverteilung zusammengestellt:

	Totalzahl der Elektronen	Konzentrische Verteilung in Ringen von:	Beziehung zu den anderen Haupttypen
I	2	2	—
II	10	2, 8	I + 8
III	18	2, 8, 8	I + 8 + 8 = II + 8
IV	36	2, 8, 8, 18	III + 6 + 12
V	54	2, 8, 8, 18, 18	IV + 6 + 12
VI	86	2, 8, 8, 18, 18, 32	V + 24 + 8

Die Elektronenzahlen entsprechen den Ordnungszahlen der Edelgase. Diese besitzen daher eine bevorzugte Elektronenverteilung, die von den anderen Elementen erreicht werden will; mit zunehmender Elektronenzahl wächst das Volumen der Wirkungssphäre. Eine neue Elektronenhülle kommt von Glied zu Glied hinzu. Die Zahl der den einzelnen Hüllen zugeteilten Elektronen ist die übliche. Bemerkenswert sind die Zahlenverhältnisse 2, 8, 8, dann 18, 18 = 12 + 6, 12 + 6, dann 32 = 24 + 8. Diese Zahlen erwecken beim Kristallographen (Tertsch hat darauf wohl zum erstenmal hingewiesen) bestimmte Vorstellungen über die Anordnung der Elektronen im Kristallgebäude in Hinsicht auf die zugehörigen Atomkerne. 8 entspricht den 8 Oktaedernormalen oder 2 mal 4 Tetraedernormalen. Born und Landé haben eine derartige Anordnung auch aus anderen Gründen als wahrscheinlich hinstellen können. 12 + 6 würde den Rhombendodekaeder- und -Würfelnormalen entsprechen, 24 den Normalen eines 24-Flächners. Dadurch sind natürlich nur die allgemeinen Richtungen der höchstsymmetrischen Anordnung gegeben; die Einzelsymmetrie ist (zum mindesten in den kristallisierten Phasen) variabel; Deformationen treten auf.

Es ist nun zunächst zu prüfen, wie sich im Einzelnen die aus den Untersuchungen gewonnenen Volumverhältnisse gestalten. Die im ersten Artikel mitgeteilten Zusammenstellungen haben nur Relativwerte gegeben. Es sind die »Molekularvolumina« isostruktureller Kristalle bei Atom- bzw. Ionenersatz verglichen worden. Da es sich um heteropolare Verbindungen handelt, mußten die vikariierenden Bestandteile als die elektropositiv geladenen Teilchen, nicht als die neutralen Atome, in Rechnung gestellt werden. Es folgten also aus diesen Untersuchungen keine Absolutwerte für die Größe der Wirkungssphäre der positiven Teilchen. Es scheint überhaupt möglich, daß die absolute Größe der Wirkungssphären bis zu einem bestimmten Maße vom elektronegativen Teil, allgemein der Atomgenossen, abhängig ist. Hingegen resultierten bei gleichem elektronegativen Feld und variablen elektropositiven Elementen für die Verbindungen gesetzmäßige Volumbeziehungen. Auf Grund der plausiblen Annahme, daß in solchen gleichstruierten Verbin-

dungen das Molekularvolumen direkt eine Funktion des variablen Bestandteiles sei, ergab sich eine Reihenfolge der Größe der Wirkungssphären innerhalb einwertiger, innerhalb zweiwertiger und innerhalb dreiwertiger elektropositiver Atome.

Nun hat, worauf schon in der letzten Arbeit hingewiesen wurde, Bragg[1]) gleichzeitig eine ähnliche Untersuchung durchgeführt. Er hat strukturell erforschte Kristalle in bezug auf die möglichen Größen der Wirkungssphären ihrer Einzelatome analysiert. Er ging in der Hauptsache von den sogenannten elektronegativen Elementen (mehr als 3-wertig +) aus. In Kristallen wie Diamant und in Radikalen wie $[CO_3]^{--}$ ist zu vermuten, daß die darin vorkommenden Atome Elektronen gemeinsam haben, äußerste Elektronenhülle also an äußerste Elektronenhülle grenzt. Konstruiert man nun beispielsweise im Diamant um alle C-Schwerpunkte Kugeln, bis diese Kugeln sich berühren, so erhält man Radien für die Wirkungssphäre von C. Auf CO_3 in Kalzit übertragen gibt das Radien für O und weiterhin für Ca^{++} usw. Die auf diese Weise für elektropositive 1-, 2-, 3-wertige Atome erhaltenen Wirkungssphären sagen natürlich zunächst nichts über den Durchmesser der äußersten Elektronenhülle aus, da man ja vermuten darf, daß CO_3^{--} und Ca^{++} keine Elektronen gemeinsam haben und vielleicht elektronar durch größere Zwischenräume geschieden sind. Ladungsschema und wirklicher Atomdurchmesser bestimmen hier zusammen die Größe einer »Wirkungssphäre«, der immerhin als direkt meßbarer Größe eine mindestens ebenso hohe Realität zukommt wie den neuerdings verschiedenartigst errechneten »wirklichen« Durchmessern[2]).

Es zeigte sich, daß für eine Großzahl der bekannten Strukturen die Wirkungssphären ein- und desselben gleichwertigen Elementes nahezu gleich sind[3]). Kontrollen ergaben sich von verschiedenen Ausgangspunkten aus.

1) W. L. Bragg, Phil. Mag. **40** (1920), 169—189.

2) Siehe A. Landé, K. Fajans, M. Born, R. Lorenz usw. in der Zeitschrift für Physik vom Jahre 1920.

3) Es darf jedoch nicht außer acht gelassen werden, daß Untersuchungen von Vegard damit nicht übereinzustimmen scheinen. Meine Fassung der relativen Volumbeziehungen hat wohl allgemeinere Geltung. Ein hübsches Beispiel stellen die in mehreren Modifikationen auftretenden Elemente dar.

Es ist (siehe Auszüge):

Element	Kürzeste Atomdistanz: innenzentriert	Kürzeste Atomdistanz: allseitig flächenzentriert
Fe	2,47	—
Co	—	2,52
Ni	2,39	2,49

Die von mir gefundenen Beziehungen gelten auch hier, aber nur innerhalb gleicher Struktur.

Es können sich also die Atomschwerpunkte im Kristallgebäude nur bis auf gewisse nicht sehr variable Distanzen nähern. Man erkennt, wie die Kenntnis dieser Distanzen uns ein Hilfsmittel für die Bestimmung der Kristallstrukturen liefert. Sicherlich handelt es sich nicht um eine völlige Konstanz der Radien der Wirkungssphären ein- und desselben Teilchens in verschiedenen Verbindungen. Auch dürfen diese Wirkungssphären nicht einfach als Kugeln in Rechnung gestellt werden. Ein Maß für die Größenordnung erhält man aber zweifellos auf diese Weise. Braggs Berechnungen stimmen mit meinen auf größerer Basis unternommenen relativen Wertbestimmungen gut überein. Folgende Zusammenstellungen mögen dies zeigen:

Atomdurchmesser (nach Bragg in Å.-E.).

Li 3,00	*Be* 2,30
↓	↓
Na 3,55	*Mg* 2,85 ⁄ *Zn* 2,65 → *Cu* 2,75 ← *Ni* 2,70
↓	↓ ↓
K 4,15 *Ag* 3,55	*Co* 2,75
↓	↓
Rb 4,50 *Tl* 4,50	*Ca* 3,40 ⁄ *Cd* 3,20 ← *Mn* 2,95 ← *Fe* 2,80
↓	↓
Cs 4,75	*Sr* 3,90 — *Pb* 3,80
	↓
	Ba 4,20

Übernehme ich die absolute Volumgröße zweier oder dreier Elemente einer gleichwertigen Reihe von Bragg, so lassen sich nach den Verhältniszahlen, wie sie aus meinen Untersuchungen hervorgehen, die Größen der Wirkungssphären der anderen Elemente ebenfalls berechnen. Die Vergleiche können so wenigstens der Größenordnung nach in richtigen Dimensionen erfolgen.

Will man nun diese Ergebnisse atomstrukturell deuten, so muß man sich eine genaue Vorstellung darüber machen, was mit diesen Wirkungssphären gemeint ist. Wir hatten in der letzten Arbeit S in $[SO_4]^{--}$ als S^{++++++} bezeichnet. Von dem Standpunkte aus, daß S und O in SO_4 Elektronen gemeinsam haben und ihre Elektronenhülle gegenseitig zu vervollständigen suchen, können wir S auch als S^{--} bezeichnen. Wir können einenteils sagen, S hat 6 Elektronen an die 4 O abgegeben, die im ganzen 8 Elektronen zu wenig haben (sie nehmen daher außerdem noch 2 Elektronen auf, entsprechend der doppelten negativen Ladung des ganzen Komplexes). Ebenso richtig ist es aber, wenn man sagt, die 4 O haben 2 Elektronen an S abgegeben und dafür 2 aufgenommen. Wir können uns mit Langmuir vorstellen, daß der Totaleffekt der ist, daß S nun die Elektronenhüllen 2, 8, 8 besitzt, jedes der äußersten 8 Elektronen aber zugleich zu einem O gehört, so daß jedes O $2 + 8$ Elektronen hat. Das gibt die Totalsumme von $2 + 8 + 8 + (4 \cdot 10 - 8) = 50$ Elektronen für $[SO_4]^{--}$

Die Entfernung $S - O$ ist also zu denken als Summe der Radien S^{--} und O^{--} bei gemeinsamen Elektronen, oder als die Summe der Radien S^{++++++} und O^{--}, wenn die in Wirklichkeit wohl gemeinsamen Elektronen O allein zugerechnet werden.

Braggs Ausgangspunkt (Diamant: Halbierung der Entfernung zweier C-Atome) hat dazu geführt, der Berechnung die erstere Vorstellung zugrunde zu legen. In gewissem, rein formalem Sinne sind dann die berechneten Radien der Wirkungssphären typisch elektropositiver Elemente solche von Al^{-----}, Mg^{------}, $Na^{-------}$ usw., das heißt, es sind die Radien vom Kern des elektropositiven bis zur äußersten Elektronenhülle des elektronegativen Bestandteiles (der ja im gewissen Sinne auch den elektropositiven Teil vervollständigt). In Wirklichkeit haben natürlich diese letzteren Elektronen mit denen des elektropositiven Teiles nichts mehr zu tun. So wird uns verständlich, daß Bragg von den »elektropositiven« zu den »elektronegativen« Elementen einer Periode Volumabnahme finden muß, und daß er für S in den Sulfiden und in den Sulfaten ungefähr den gleichen Wert einsetzen kann. Anderseits kann man natürlich auch sagen, weil infolge der geringen $+$ Ladung von $Na^{-------}$ die äußerste Elektronenhülle nicht mehr vom Kern festgehalten werden kann (großes Volumen), wird sie ganz an einen anderen Bestandteil abgegeben, es entsteht $Na^{-------}$ — 8 Elektronen $= Na^{+}$. Man sieht, ich brauche darauf nicht näher einzugehen, wie die Volumbeziehungen mit den chemischen Eigenschaften im Zusammenhang stehen.

Wenn nun, wie ich das getan habe, lauter gleichwertige Elemente isostruktureller Kristalle miteinander verglichen werden, so sind, wir denken etwa an die Wirkungssphären von R^{++} in Salzen, die zunächst punktförmig verteilt gedachten Ladungen der elektropositiven und elektronegativen Teilchen dieselben. Nimmt beim Ersatz von R_1^{++} durch R_2^{++} der Abstand vom Kern des elektropositiven zur Hülle ein- und desselben elektronegativen Teilchens zu, so ist wohl mit Sicherheit anzunehmen, daß der absolute Radius von $R_2^{++} > R_1^{++}$ ist. Es nehmen danach die Radien in einer Hauptreihe mit zunehmender Elektronenzahl (neue Ringbildung) zu. Wie ist nun die Volumrekurrenz der Zwischenglieder zu erklären? Rein schematisch-geometrisch vielleicht auf folgende Weise:

Gehen wir von 18 aus. Die Elektronenhüllen besitzen sukzessive von innen nach außen 2, 8, 8 Elektronen. Die je 8 Elektronen sind um die Eckpunkte gleichgelegener Würfel oszillierend. Kommt nun zu den äußersten 8 Elektronen ein neues Elektron hinzu (total 19), so werden die Elektronenlagen in der äußersten Hülle verschoben. Die Elektronen der äußersten Hüllen liegen nicht mehr auf den gleichen vom Kern ausgehenden Radien, wie die der zweiten Hülle. Die Verschiebung ermöglicht ein zunächst geringes Hineinsinken der äußersten Hülle. Je mehr neue Elektronen hinzu-

kommen, um so mehr gelangen die Elektronen der äußersten Hülle in die Lagen zwischen den 8 Elektronen der zweitäußersten Hülle. Sind 4 Elektronen hinzugekommen (total 22), so sind außen im ganzen 12 Elektronen. Die beste Verteilung wäre dann die nach den Rhombendodekaedernormalen. Die Oktaedernormalenrichtungen sind also völlig freigelegt, so daß 2. und 3. Hülle sich haben nähern können. Weitere 6 Elektronen würden die äußerste Hülle auf $18 = 12 + 6$ ergänzen. Denkt man sich diese 18 Elektronen in Richtung der Würfel- und Rhombendodekaedernormalen, so passen sich die 8 Elektronen der ursprünglich zweitäußersten Hülle gerade zwischen die 18 Elektronen der äußersten Hülle hinein. Die 26 Elektronen können angenähert einen Verband bilden. In der Tat haben wir gesehen, daß die Atome mit $28 = 2 + 26$ negativen Elektronen nahezu gleiche Wirkungssphären besitzen, wie die mit $2 + 8 = 10$ Elektronen. Natürlich ist immer in Rechnung zu stellen, daß der Kern sich gleichzeitig + auflädt und an Masse zunimmt. Ähnliche Verhältnisse wiederholen sich von 36 und 54 an. Daß den Konfigurationen $2 + 26 = 28$; $2 + 18 + 26 = 46$; $2 + 18 + 26 + 32 = 78$ tatsächlich eine gewisse Stabilität zukommt, ist dadurch sichergestellt, daß diesen Elektronenzahlen die sogenannten Nebenreihen entsprechen. Eine zweite Nebenreihe von besonderem Charakter ist, wie aus unseren Untersuchungen hervorgeht, durch 12, 30, 48, 80 gegeben. Die Zahlen berechnen sich als $18 - 6$, bzw. $36 - 6 = 18 + 12$, bzw. $54 - 6 = 36 + 12$, bzw. $86 - 6 = 54 + 26$. Wieder erkennt man die Wichtigkeit der Zahlen 8, 6, 12 für den Aufbau der Atome aus Elektronen. Bilden wir nun in Analogie dazu $36 - 12$, $54 - 12$, $86 - 12$, d. h. 24, 42, 74, ferner $10 + 12 = 22$, $28 + 12 = 40$, so erhalten wir Elektronenzahlen, die für elektropositive Atome relativ häufig sind. Am besten ist das daraus ersichtlich, daß gerne Elektronen abgegeben werden, bis diese Zahlenwerte erreicht sind. Konstruieren wir eine Tabelle, die angibt, wievielwertig + die nächstgelegenen Elemente werden, wenn die einzelnen Typen sich herausbilden, so erhalten wir schon eine gute Übersicht über die wechselnde Wertigkeit gewisser Elemente. Die Hauptreihe ist natürlich die weitaus bestimmende. Hier können auch Elektronen zur Vervollständigung der Typen aufgenommen werden.

Typus 2	*Li*(1 +)	*Be*(2 +)	*B*(3 +)	*C*(4 +)	*N*(5 +)	*O*(6 +)	*F*(7 +)
Typus 10	*Na*(1 +)	*Mg*(2 +)	*Al*(3 +)	*Si*(4 +)	*P*(5 +)	*S*(6 +)	*Cl*(7 +)
	N(3 —)	*O*(2 —)	*F*(1 —)				
Typus 12	*Al*(1 +)	*Si*(2 +)	*P*(3 +)	*S*(4 +)	*Cl*(5 +)		
Typus 18	*K*(1 +)	*Ca*(2 +)	*Sc*(3 +)	*Ti*(4 +)	*V*(5 +)	*Cr*(6 +)	*Mn*(7 +)
	P(3 —)	*S*(2 —)	*Cl*(1 —)				
Typus 22	*V*(1 +)	*Cr*(2 +)	*Mn*(3 +)	*Fe*(4 +)			
Typus 28	*Cu*(1 +)	*Zn*(2 +)	*Ga*(3 +)	*Ge*(4 +)	*As*(5 +)		
Typus 30	*Ga*(1 +)	*Ge*(2 +)	*As*(3 +)	*Se*(4 +)	*Br*(5 +)		

Typus 36	*Rb*(1 +)	*Sr*(2 +)	*Y*(3 +)	*Zr*(4 +)	*Nb*(5 +)	*Mo*(6 +)	?(7 +)	*Ru*(8 +)
Typus 40	*Nb*(1 +)	*Mo*(2 +)	?(3 +)	*Ru*(4 +)				
Typus 42	?(1 +)	*Ru*(2 +)	*Rh*(3 +)	*Pd*(4 +)				
Typus 46	*Ag*(1 +)	*Cd*(2 +)	*In*(3 +)	*Sn*(4 +)	*Sb*(5 +)			
Typus 48	*In*(1 +)	*Sn*(2 +)	*Sb*(3 +)	*Te*(4 +)	*J*(5 +)			
Typus 54	*Cs*(1 +)	*Ba*(2 +)	*La*(3 +)	*Ce*(4 +)	*Sb*(3 —)	*Te*(2 —)	*J*(1 —)	
Typus 74	?(1 +)	*Os*(2 +)	*Ir*(3 +)	*Pt*(4 +)				
Typus 78	*Au*(1 +)	*Hg*(2 +)	*Tl*(3 +)	*Pb*(4 +)	*Bi*(5 +)			
Typus 80	*Tl*(1 +)	*Pb*(2 +)	*Bi*(3 +)	*Po*(4 +)				
Typus 86	?(1 +)	*Ra*(2 +)	*Ac*(3 +)	*Th*(4 +)	*Bi*(5 +)	*U*(6 +)		

Die Tabelle läßt auf Grund der Beziehungen der darin vorkommenden Elektronenzahlen keinen Zweifel, daß die Zahlen 2, 6, 8, 12, 24 wichtig für den Aufbau der Atome aus Elektronen sind. Jedoch einzig bestimmend sind diese Zahlen nicht, das zeigt unsere graphische Darstellung im letzten Artikel. Die kontinuierlichen Reihen 22—28 bei zweiwertigen und 18—24 bzw. 54—70 bei dreiwertigen Elementen zeigen, daß an gewissen Stellen des periodischen Systemes dazwischenliegende Verteilungen eine gewisse Stabilität besitzen. Jedoch geht aus den Darlegungen hervor, daß der Aufbau der Atome aus Elektronen ein Strukturproblem darstellt, das zunächst statisch behandelt werden kann. Schon die Berücksichtigung der Volumverhältnisse und der Zahlenverhältnisse gibt über mutmaßliche Konfigurationen Anhaltspunkte.

2. Chemische Konstitution und Isomorphie.

Schwankend, wie kaum ein zweiter Begriff, steht der Begriff der Isomorphie in der Geschichte der Mineralogie da. Gerade in unserer Zeitschrift ist noch jüngstens mehrfach darüber diskutiert worden[1]). Heute besteht wohl kein Zweifel, daß der von Hlawatsch eingenommene Standpunkt der zweckmäßigere ist. Hlawatsch definiert: »Isomorph sind kristallisierte Substanzen, deren Kristallstruktur eine ähnliche ist.« Nun ist allerdings »ähnlich« ein weiter Begriff, der verschieden ausgelegt werden kann. Die Mischbarkeit im festen Zustand darf jedoch kaum als einschränkendes Kriterium mitbenutzt werden, denn die Mischkristallbildung ist ein viel zu kompliziertes Phänomen, das uns lediglich einfacher verständlich wird, wenn die Strukturen der Komponenten nahezu die gleichen sind.

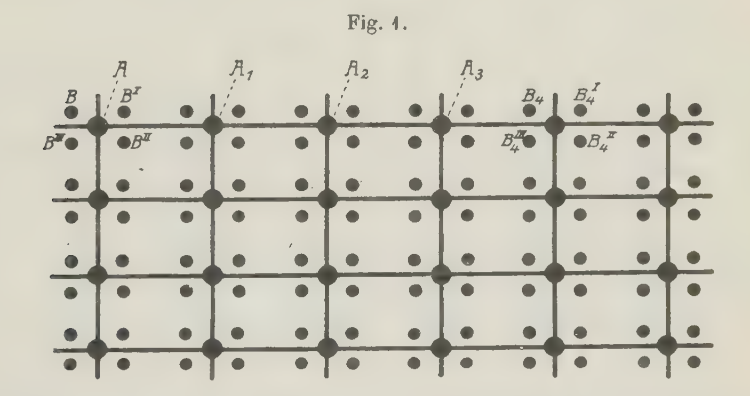
Vom theoretischen Gesichtspunkte aus erweist es sich als zweckmäßig, den Begriff der Verwandtschaft, möge er nun unter dem Namen Isomorphie

1) B. Gossner, Diese Zeitschrift **44** (1908), 417 ff. — C. Hlawatsch, Diese Zeitschrift **51** (1913), 417 ff.

oder Isotypie gehen, weit zu fassen. Wir müssen die Strukturen der Kristalle möglichst umfassend miteinander vergleichen, um die spezifische Wirkung der Einzelbausteine und Einzelbaugruppen erkennen zu können. Daß wir hier nach dem Substitutionsprinzip schon allerlei auszusagen imstande sind, mögen die nachfolgenden Erörterungen zeigen.

Denken wir uns, die Symmetrieeigenschaften eines Raumsystemes seien durch zwei sich rechtwinklig schneidende Parallelscharen von Spiegelebenen gegeben, so daß der zugehörige Kristall rhombisch hemimorphe Deckoperationen besitzt. Ein Teilchen A, dessen Schwerpunkt auf den Schnittlinien der Spiegelebenen liegt, wiederholt sich in einfachen rechtwinkligen Elementarparallelepipeden. Die Netzebenen senkrecht zu den Spiegelebenen bilden Rechtecke (Siehe Fig. 1). Sofern das Gestaltliche der Teilchen noch von Einfluß auf die äußerlich wahrnehmbaren Kristallsymmetrieverhältnisse ist, muß es dann so gebaut sein, daß den Symmetriebedingungen der Lage

Fig. 1.

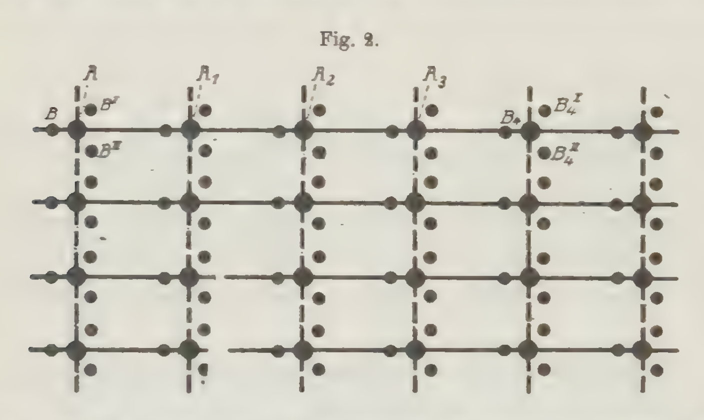


Genüge getan wird. Ein Teilchen B hingegen einer nicht auf den Symmetrieelementen befindlichen Lage muß in den 4 gesonderten Spiegelstellungen B, B^I, B^{II}, B^{III} auftreten, und dieser Viererkomplex wiederholt sich netz- bzw. gitterförmig. Das Teilchen A, das durch Deckoperationen in sich selbst übergeführt wird, tritt also immer nur einmal auf, wenn B viermal auftritt. Sofort ist ersichtlich, daß diese Eigenschaft mit den stöchiometrischen Verhältnissen in Beziehung stehen kann. In dem gezeichneten Beispiel wiederholen sich A zu B wie 1 : 4, entsprechend einer Verbindung AB_4.

Denken wir uns nun den Komplex AB_4 durch einen Komplex AB_3 substituiert, ohne daß an den Schwerpunktslagen der Komplexe prinzipiell etwas geändert wird. AB_3 kann höchstsymmetrisch so gebaut sein, daß die B sich im gleichen Abstand von A befinden und die Bindungsrichtungen Winkel von 120° miteinander einschließen. Setzen wir diesen Komplex

in best konvenierender Lage an die Stelle von AB_4 (Fig. 2), so sehen wir, daß der Symmetriecharakter ein anderer geworden ist. Eine der gezeichneten Geradenscharen (die vertikale) entspricht nun nicht mehr Spuren von Spiegelebenen, da links und rechts nicht mehr spiegelbildlich zueinander stehen. Die andere Schar (horizontale Linien) kann jedoch noch Spiegelebenen zugehören. Die Substitution hat somit die Symmetrie des Teilchenhaufens verändert und zwar in, wie man sieht, vorausbestimmbarer Weise. Aus der rhombisch hemimorphen (oder holoëdrischen) ist die monoklinhemiëdrische (oder holoëdrische) Klasse geworden. Ist somit ganz allgemein die Struktur einer Kristallart bekannt, und ist es möglich, die einer zweiten rein theoretisch durch Substitution aus jener hervorgegangen anzusehen, wobei der Substituend bekannt ist, so lassen sich allfällige Änderungen des Symmetriegrades voraussagen. Nun gibt es tatsächlich ein weitverbreitetes Strukturschema,

Fig. 2.



das vielen aus 2 Ionen oder 2 Baugruppen zusammengesetzten Kristallen zukommt. Es ist das Schema, das so recht den Zusammenhang zwischen Molekularverbindungen und Kristallen vor Augen führt. Doch bevor wir es näher betrachten, wollen wir an Hand des besprochenen Beispieles noch einige allgemeine Fragen erörtern. Bekannt ist die Tschermaksche Regel, die aussagt, daß häufig die stöchiometrischen Zahlen 3, 6, 9, 12 in Verbindungen eine Kristallsymmetrie mit Trigyren, die Zahlen 4, 8 eine Kristallsymmetrie mit Tetragyren bedingen. Mit anderen Worten, nach dieser Regel ist die Symmetrie der Baugruppen häufig mitbestimmend für die Symmetrie der Kristalle. Nun, die beiden gezeichneten Beispiele zeigen, daß die Geometrie des Diskontinuums so etwas nicht verlangt. In Fig. 1 sind die $4B$ vollständig gleichwertig, die Kristallsymmetrie ist jedoch nur rhombisch, in Fig. 2 sind allerdings die B-Atome an sich in 2 Gruppen zu trennen, praktisch können sie gleich weit von A entfernt sein, die Symmetrie ist nur monoklin. Die Tschermaksche Regel kann daher nur eine

Erfahrungsregel sein, eine notwendige Folge aus der Kristallgeometrie des Diskontinuums ist sie nicht. Hingegen kann das Studium der Strukturmöglichkeiten uns gewisse Wahrscheinlichkeitsaussagen liefern. Da trifft es sich gut, daß neuerdings F. Zambonini[1]) in einer ausgezeichneten Studie die Regeln von Tschermak und Buys Ballot eingehend diskutiert und statistisch nachgeprüft hat. Im allgemeinen lehnt er mit Recht die kritiklose Verallgemeinerung dieser Regeln, als an der Erfahrung nicht bestätigt, ab. Aber er geht hie und da in der Verneinung wohl etwas zu weit, denn die Untersuchung zeigt gerade das, was vom strukturellen Standpunkte aus zu erwarten ist. Deshalb sei mir gestattet, einige Bemerkungen zu der fundamentalen Arbeit zu machen[2]). Vorausgeschickt sei folgendes: Zambonini stellt die wirkliche Symmetrie in Rechnung; er nimmt also keine Rücksicht auf Pseudosymmetrie. Hätte er letzteres getan, so würden, wie kleinere Untersuchungen von mir zeigen, weit günstigere Resultate in Erscheinung getreten sein.

Die richtige Fragestellung kann nur folgendermaßen gefunden werden; Trikline, monokline und rhombische Strukturanordnungen unterscheiden sich wesentlich voneinander durch die Form des Elementarparallelepipedes (schiefwinklig, teils rechtwinklig, ganz rechtwinklig). Die Zusammengehörigkeit von Punktlagen ist nur durch zweizählige Achsen, Symmetrieebenen und Zentren bestimmt. 1, 2, 4, 8 sind die Zähligkeiten der Punktlagen in primitivem Parallelepiped. Anders verhalten sich die übrigen Kristallsysteme. Trigonal-rhomboedrische Strukturen müssen dreizählige Achsen besitzen, hexagonale sechszählige, tetragonale vierzählige, kubische drei- und zwei- oder drei- und vierzählige. Wann stellen sich nun solche hochsymmetrische Strukturen ein?

Der Kristallograph wird vermuten besonders dann, wenn

1. schon in den Baugruppen durch stöchiometrische Zahlenverhältnisse eine höhere Symmetrie (trigyrisch, tetraedrisch bzw. tetragyrisch) vorgebildet ist, oder,

---

1) F. Zambonini, Atti della R. Accademia delle Scienze fisiche e matematiche di Napoli, 2. Serie, vol XVI, 1916.

2) Den Zusammenstellungen von Zambonini sind relativ alte Konstitutionsformeln zugrunde gelegt. Ob in den Kristallen die so vermuteten Komplexe überhaupt vorkommen, ist eine andere Frage. Wenn allerdings heute behauptet wird, Xenotim YPO_4 besitze eine Kristallstruktur aufgebaut aus PO_2 und YO_2, so ist das eine Folgerung, die nicht aufrecht erhalten werden kann. In Wirklichkeit ist die Vegardsche Struktur von Xenotim eine derartige, daß 4 O-Atome fast gleichweit von je einem P-Atom entfernt sind. Sie liegen nur nicht in der gleichen Ebene, und PO_4 ist nicht tetragyrisch gebaut, sondern asymmetrisch, bzw. digyrisch, mit P nicht im Schwerpunkt. (Siehe Auszüge.) Trotzdem kristallisiert Xenotim nebenbei tetragonal, ein Beispiel wie vorsichtig man bei der Beurteilung solcher Beziehungen sein muß. Darauf ist im Folgenden natürlich keine Rücksicht genommen worden.

2. wenn die Verbindungen einfach atomistischen Bau (die Atome als relativ hochsymmetrisch angenommen) besitzen.

Der Kristallograph kann nicht glauben, daß Verbindungen mit ausgesprochener Vierzahl gerne trigonal, oder solche mit ausgesprochener Dreizahl gerne tetragonal kristallisieren. Er weiß aber sehr wohl, daß der obige Satz 1 nicht umkehrbar ist, da Baugruppensymmetrien durch die Anordnung für die Struktur verloren gehen können (Siehe Fig. 2). Was die 4- und 8-Zahl betrifft, so steht sie in dieser Hinsicht außerdem viel ungünstiger da, als die Dreizahl, denn schon in monoklinen und rhombischen Strukturen treten 4- und 8-zählige Punktlagen auf. Tetragyrische Kristallsymmetrie ist also lediglich dann zu erwarten, wenn die höchstsymmetrische Anordnung im Baugruppenplan verwirklicht ist.

Trotzdem wir unsere Fragestellung richtig präzisiert haben, wollen wir nun zunächst umgekehrt vorgehen, um nachzuschauen, wie häufig überhaupt stöchiometrische Verhältniszahlen struktursymmetriebedingend sind. Aus den Zamboninischen statistischen Untersuchungen berechnen sich folgende Zahlen:

I. Für anhydre (kristallwasserfreie) Verbindungen aus Groths Chem. Krist. Bd. I:

Von Substanzen mit den Zahlen 3, 6, 9 usw. in den Formeln kristallisieren 57,2% höhersymmetrisch als rhombisch, davon 50% kubisch, 32% trigonal rhomboëdrisch, 8% hexagonal, 10% tetragonal.

Von Substanzen mit den Zahlen 4, 8 in den Formeln kristallisieren 29,3% höhersymmetrisch als rhombisch, davon 43% kubisch, 50% tetragonal 7% hexagonal 0% trigonal.

II. Für anhydre (kristallwasserfreie) Verbindungen aus Groths Chem. Krist. Bd. II.

Von Substanzen mit den Zahlen 3, 6, 9 usw. in den Formeln kristallisieren 43,4% höhersymmetrisch als rhombisch, davon 32% kubisch, 38% trigonal-rhomboëdrisch, 17% hexagonal, 13% tetragonal.

Von Substanzen mit den Zahlen 4, 8 in den Formeln kristallisieren 25,9% höhersymmetrisch als rhombisch, davon kubisch 19%, tetragonal 56%, trigonal 10%, hexagonal 15% (Rhombisch kristallisieren 42,5%).

Was entnehmen wir dieser Zusammenstellung? Sie entspricht vollkommen den Erwartungen. In ungefähr der Hälfte der Verbindungen mit 3, 6, 9

als stöchiometrischen Zahlenverhältnissen findet man die Symmetrie einer Klasse mit Trigyren (Hexagyre = Trigyre + Digyre). In nur etwas mehr als $\frac{1}{4}$ der Verbindungen mit 4, 8 als stöchiometrischen Zahlenverhältnissen entstehen Kristalle mit 4 Trigyren (tetraedrische Anordnungsmöglichkeit) oder mit Tetragyren bzw. Tetragyroiden. Deutlich erkennbar ist, daß eben die Vierer- und Achterzusammengehörigkeit auch im rhombischen System schon verwirklicht sein kann. Fast die Hälfte der kristallwasserfreien Sulfosalze und Sauerstoffsalze mit den Verbindungszahlen 4 u. 8 kristallisiert rhombisch. Viel bedeutsamer ist aber das weitere Ergebnis: Wenn eine höhere als rhombische Symmetrie in den Kristallen solcher Verbindungen auftritt, so ist sie zu etwa 90% durch die stöchiometrischen Verhältnisse bedingt. So sind aus Groth I von den hochsymmetrisch kristallisierenden Verbindungen mit 3, 6, 9 als Verbindungszahlen 90% in Klassen mit Trigyren kristallisierend, und nur 10% in tetragonalen Klassen. Aus Groth II resultieren die entsprechenden Zahlen 83% und 13%. Anderseits sind aus Groth I 93% der hochsymmetrisch kristallisierenden Verbindungen mit 4, 8 als Verbindungszahlen tetragonal oder kubisch, und nur 7% hexagonal, 0% trigonal. Aus Groth II resultieren die entsprechenden Zahlen 75%, 15%, 10%.

Eine praktische Anwendung des Ergebnisses ist folgende:

Wissen wir von einer Substanz, daß sie optisch isotrop oder optisch einachsig kristallisiert, so ist mit einer Wahrscheinlichkeit von etwa 0,8 bis 0,9 zu schließen, daß sie kubische, trigonale oder eventuell hexagonale Symmetrie besitzt, wenn die Verbindungszahlen 3, 6, 9 darin auftreten. Mit der gleichen Wahrscheinlichkeit ist zu folgern, sie kristallisiere kubisch oder tetragonal, wenn die Verbindungszahlen 4, 8 vorhanden sind.

Interessant ist die geringe Bedeutung des hexagonalen Systemes. Einerseits beruht dies darauf, daß dieser Bauplan an sich wenig häufig[1]) ist, anderseits ist es eine Folge des Doppelcharakters der sechszähligen Achse, die dreizählige und zweizählige gleichzeitig ist.

Unsere Ausführungen lassen sich unter Berücksichtigung der Hydrate noch spezialisieren. In der nachfolgenden Tabelle sind einige Typen zusammengestellt, bei denen man a priori annehmen möchte, daß sie, wenn überhaupt hochsymmetrisch, kubisch, trigonal oder hexagonal kristallisieren, nicht aber tetragonal. Die Zahlen geben die von Zambonini bei seinen statistischen Untersuchungen berücksichtigten Anzahlen der entsprechenden Verbindungen an.

---

1) Der hypohexagonale Bautypus soll im Gegensatz dazu nach E. v. Fedorow recht häufig sein.

Vermutliche Formel	Kubisch	Hexagonal	Trigonal	Tetragonal	niedriger symmetrisch	Total
$(XO)_3y$	3	4	17	3	22	49
$(XO_3)_2y$	4	—	—	1	7	12
$(XS_3)y_3$	—	—	2	—	3	5
xy_3	1	2	9	7	23	42
xy_6	1	—	1	—	4	6
x_2y_3	4	—	5	—	8	17
xyz_3	2	2	1	1	14	20
xyz_6	—	—	4	1	1	6
xy_2z_3	—	—	—	—	4	4
xy_2z_6	75	10	12	8	69	174
xy_3z_4	—	1	2	—	—	3
xy_3z_6	5	—	—	—	8	13
xy_4z_6	—	—	5	1	—	6
$x_2y_3z_9$	—	2	5	—	—	7
Hydrate mit $3H_2O$ . .	5	1	9	3	41	69
» » $6H_2O$ . .	8	—	53	7	117	185
» » $9H_2O$ . .	3	4	7	1	17	32
» » $12H_2O$ . .	75	7	14	3	25	123
» » $15H_2O$ . .	1	2	1	—	13	17
» » $18H_2O$ . .	—	3	—	1	18	22
» » $24H_2O$ . .	—	—	12	—	1	13
» » $27H_2O$ . .	—	—	14	—	2	16
» » $30H_2O$ . .	—	—	1	—	6	7
» » $48H_2O$ . .	1	—	—	1	1	3
» » $60H_2O$ . .	—	—	—	—	4	4
» » $78H_2O$ . .	—	—	8	—	—	8
» » $81H_2O$ . .	—	—	4	—	3	7
» » $87H_2O$ . .	—	—	3	—	—	3
» » $90H_2O$ . .	—	—	1	—	—	1
Total	188	38	200	38	411	875

Die Erwartungen werden bestätigt, nur das hexagonale System zeigt sich als nicht wichtiger als das tetragonale.

Anderseits werden trigonales und hexagonales System, wie eine zweite Zusammenstellung zeigt, von Verbindungen mit 4,8 als stöchiometrischen Verhältniszahlen wenig frequentiert.

Vermutliche Formel	Kubisch	Tetragonal	Hexagonal	Trigonal	niedriger symmetrisch	Total
xy_4	6	—	—	—	7	13
xyz_4	3	5	—	—	23	31
xy_2z_4	3	9	2	—	30	44
$(XO_4)z_4$	—	13	1	—	39	53
$(XO_4)y$	3	5	1	3	36	48
$(XO_4)y_2$	1	6	—	—	4	11
$(X_2O_8)y_2$	6	—	—	—	—	6
$(XO_4)_3y_2z_2$	9	—	—	—	—	9
$(XO_4)_3y_3z_2$	6	—	—	—	5	11
$(XO_4)_2yz_2$	—	5	—	1	15	21
$(XO_4)yz$	—	—	6	1	20	27
Hydrate mit $4\,H_2O$ . .	1	6	2	3	78	90
» » $8\,H_2O$ . .	2	9	1	1	63	75
» » $16\,H_2O$ . .	—	—	—	—	13	13
» » $20\,H_2O$ . .	—	—	1	—	4	5
» » $28\,H_2O$ . .	—	—	—	—	4	4
Total	40	58	13	9	341	461

Nun kehren wir wieder zu unserer ursprünglichen Fragestellung zurück. Nach Zambonini sind in Groths Chemischer Kristallographie Bd. I und II $211 + 81 = 292$ anhydre Verbindungen

kubisch kristallisierend

davon sind einfach gebaut, ohne 3, 6, 4, 8 als Verhältniszahlen
$$\begin{cases} xy = 70 \\ xy_2 = 20 \\ (XO_2)_2y = 19 \\ xyz = 3 \end{cases}$$

einfach oder kompliziert mit 3, 6, 4, 8, 9 als Verhältniszahlen $= 151$

Total $= 263 =$ ca. 90%.

Trigonal kristallisieren (im II. Bd. sind anhydre Verbindungen vom allgemeinen Typus $(X_nO_m)_pyr$ und $(X_nO_m)_py_qz_r$ berücksichtigt) $76 + 48 = 124$ Substanzen.

Davon sind einfach gebaut, ohne 3, 6, 9 als Verhältniszahlen
$$\begin{cases} xy = 6 \\ xy_2 = 5 \end{cases}$$

einfach oder kompliziert mit 3, 6, 9 als Verhältniszahlen $= 100$

Total $= 111 = 89\%$.

Dazu kommt, daß 91% (Groth I) oder 93% (Groth II) aller trigonal-rhomboedrisch kristallisierenden Hydrate 3 oder $3n$ Kristallwasser besitzen.

Tetragonal kristallisieren als Nichthydrate 121 Substanzen.

Davon sind einfach gebaut, ohne 4, 8 als Verhältniszahlen	xy	$= 5$
	xy_2	$= 15$
	xyz	$= 3$
	x_2y_2	$= 2$
	xyz_2	$= 2$
	xy_2z_2	$= 1$
einfach oder kompliziert, mit 4, 8 als Verhältniszahlen		$= 56$
Total		$= 84 = 69\%$.

Bedenkt man, wie wenig organische Verbindungen kubisch, trigonal oder tetragonal kristallisieren, so darf auf Grund dieser Zusammenstellung sehr wohl gefolgert werden, daß in der Hauptsache kubische, trigonale oder tetragonale Symmetrie an Verbindungen gebunden ist, die sehr einfach gebaut sind oder eine entsprechende Baugruppensymmetrie besitzen[1]).

Auf Grund dieser Betrachtungsweise ergibt sich somit zweifellos eine Beziehung zwischen Symmetrie der Baugruppen und Kristallsymmetrie. Daß eine solche da, wo die Strukturen bekannt sind, tatsächlich vorhanden ist, möge nun die weitere Diskussion zeigen.

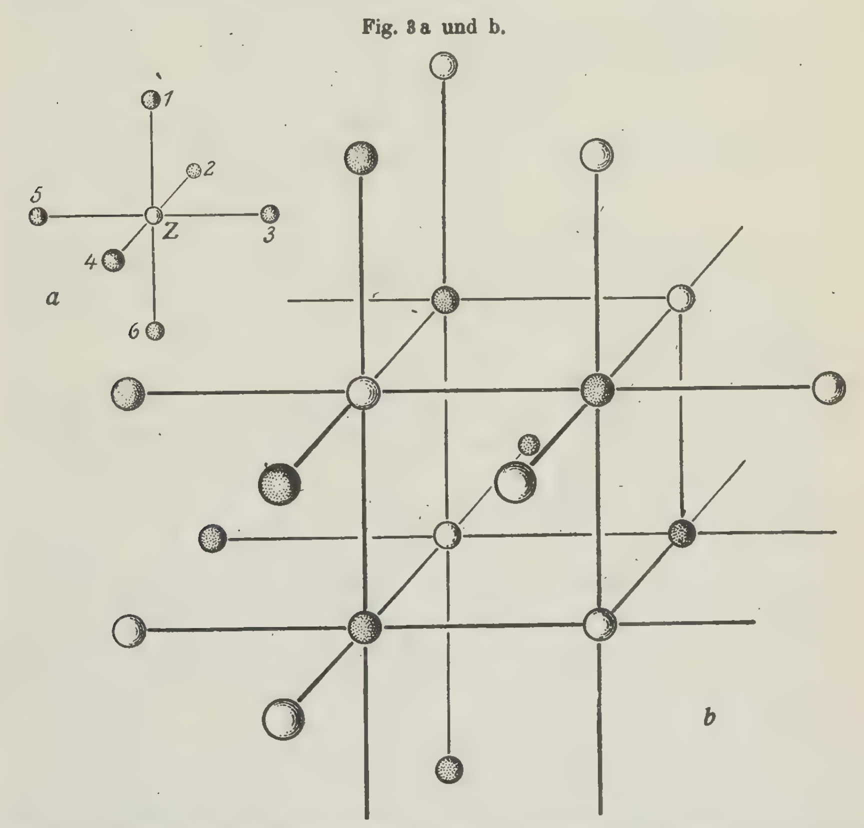
Es ist auf S. 176 dargetan worden, wie die Substitutionswirkung im Kristallgebäude vorausbestimmt werden kann. Bereits wurde darauf hingewiesen, daß die Anwendung dieses Prinzipes an Hand eines weitverbreiteten Strukturschemas geprüft werden kann. Zu diesem, dem »Steinsalzschema«, gelangt man etwa auf folgende Weise.

Bei den Molekülverbindungen finden wir, wie Werners Untersuchungen gezeigt haben, häufig ein Zentralatom oder einen Zentralatomkomplex Z, in erster Sphäre von sechs Teilchen abgesättigt. Die Valenzrichtungen stehen senkrecht aufeinander und sind zunächst als gleich stark anzunehmen. Die Isomerieerscheinungen zeigen, daß die relative Lage des Zentralatomes zu den in erster Sphäre gebundenen, an den sogenannten Koordinationsstellen stehenden Teilchen, eine bestimmte ist, so, wie es die Figur 3a darstellt. Die an diesen Koordinationsstellen stehenden Teilchen sind nicht Zentralstellen für eine neue Aggregierung; sie schließen (zusammen mit den etwa in zweiter Sphäre an sie gekoppelten Teilchen) das Gebilde ab, das somit eine bestimmte Molekülgröße besitzt. Denken wir uns nun an der Zentralstelle ein Teilchen A und an den Koordinationsstellen Teilchen B, die ihrerseits für A-Teilchen

1) Eine Ergänzung, auf die schon Loewinsson-Lessing hingewiesen hat, ist jedoch zu erwähnen. Bei komplizierten Doppelsalzen oder Verbindungen mit großen Baugruppen tritt hier und da wieder höhere Symmetrie auf. Man denke an die Hauyngruppe, die Skapolithe usw. Übrigens ist Fedorow auf Grund seiner sehr umfassenden Untersuchungen zum gleichen Ergebnis gekommen.

Zentralstellen werden, so wird, weil jedes neuangelagerte Teilchen den Charakter eines Zentralatomes erhält, die Molekülgröße unbestimmt. Das Wachstumsvermögen wird ein unbegrenztes; die Schwerpunkte der Teilchen bilden Raumgitter; es entstehen Kristalle. Auf diese Weise bauen sich beispielsweise die Raumgitter des Steinsalzkristalles auf. Jedes *Na*-Ion ist in gleichen, senkrecht aufeinander stehenden Abständen von 6 *Cl*-Ionen, jedes *Cl*-Ion in ebensolchen Abständen von 6 *Na*-Ionen umgeben (Fig. 3b). Und wie die Koordinationszahl 6 in Molekülverbindungen häufig ist, so ist

Fig. 3 a und b.



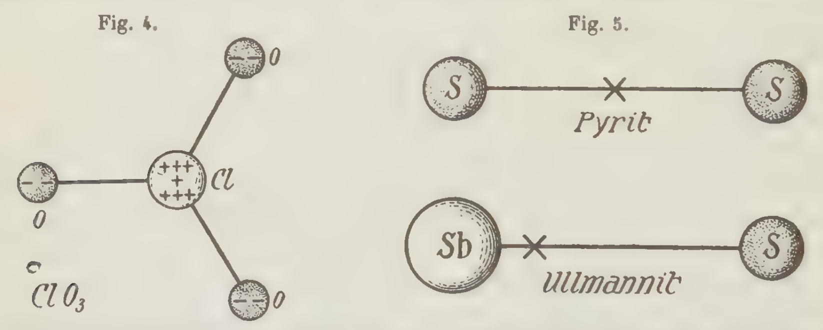
das Bauschema des Steinsalzes ein recht häufiges in Kristallen, die aus zweierlei Ionen oder Atomkomplexen bestehen.

Nehmen wir nun an, die Symmetrie der *A*- und *B*-Teilchen sei die höchstmögliche, die Kugelsymmetrie. Sind zugleich die Abstände gleich groß und stehen sie aufeinander senkrecht, so resultiert eine Struktur von der Symmetrie der kubisch holoedrischen Klasse. So gebaute Kristalle besitzen Symmetriezentren, d. h. Richtung und Gegenrichtung sind gleichwertig. In der Struktur können diese Symmetriezentren ihren Sitz nur im Schwerpunkt der *A*- und *B*-Teilchen haben. Führen wir also

an Stelle von A oder an Stelle von B einen Komplex oder ein Teilchen ein, dem ein Symmetriezentrum mangelt, so müssen die Symmetriezentren für die ganze Struktur verloren gehen. Es müssen azentrische Kristalle entstehen. In der Tat kristallisiert die Verbindung $Na[ClO_3]$, Natriumchlorat, kubisch tetartoedrisch in einer azentrischen Kristallklasse. Prinzipiell ist deren Struktur der des Steinsalzes analog, an Stelle der Cl-Ionen treten lediglich die ClO_3-Ionen und diese können auch bei höchstsymmetrischem Bau kein Symmetriezentrum besitzen, wie Fig. 4 zeigt[1]).

Ein zweites Beispiel. Ähnlich wie Steinsalz kristallisieren die Mineralien der Eisenkies- oder Pyritgruppe (FeS_2, $CoAs_2$ usw.). Wir denken uns den Schwerpunkt von Fe an Stelle von Na, denjenigen des Doppelkomplexes S_2 an Stelle von Cl. Es resultiert die Symmetrie der kubisch paramorphen (zentrosymmetrischen) Klasse. Die Symmetriezentren liegen im Schwer-

Fig. 4. Fig. 5.



punkt der Fe-Atome und zugleich mitten zwischen 2 S-Atomen der S_2-Komplexe. Nun kennen wir aber in diesen Kristallreihen Mineralien, bei denen ein S-Atom durch ein Sprödmetallatom ersetzt ist. $Fe(AsS)$, $Fe(SbS)$, $Ni(SbS)$ sind solche Verbindungen. Es ist klar, daß, wenn wir uns den Schwerpunkt von SbS an Stelle des Schwerpunktes von S_2 denken, von Symmetriezentren an diesen Örtern keine Rede mehr sein kann, denn Sb hat ein viel höheres Atomgewicht, eine viel höhere Ordnungszahl als S (siehe Fig. 5). Bis vor kurzem war es fraglich, ob die diesbezüglichen, im übrigen mit Pyrit völlig isomorphen Mineralien niedrigere Symmetrie haben. Auf Grund der Struktur mußte das vorausgesagt werden, und die Prophezeiung ist neuerdings wieder bestätigt worden. Ullmannit z. B. kristallisiert azentrisch, kubisch tetartoedrisch.

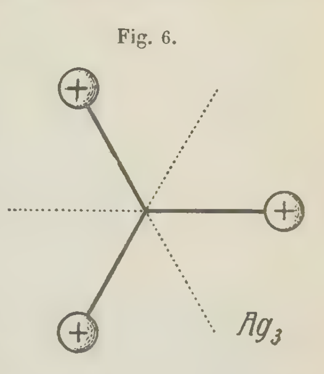
Noch ein Beispiel: Drei chemisch so verschiedene Verbindungen, wie

$Ca[CO_3]$	$Na[NO_3]$	$Ag_3[AsS_3]$
Kalzit	Natronsalpeter	Rotgiltigerz

1) Die Struktur ist inzwischen näher untersucht worden und entspricht den obigen Vorstellungen. Daß ClO_3 und Na nicht mehr genau die relativen Lagen von Na und Cl des Steinsalzes einnehmen, war zu erwarten. Es wird dies auch für den Schwerpunkt von $Sb—S$ im Ullmannit (dem Schwerpunkt von $S—S$ im Pyrit gegenüber) statthaben.

sind kristallographisch und strukturell sehr nahe verwandt. Das Steinsalzschema ist verwirklicht. Ca^{++}, Na^{+}, Ag_3^{+++} sind die einen, $[CO_3]^{--}$, $[NO_3]^{-}$, $[AsS_3]^{---}$ die anderen Baugruppen. Die Bindungsrichtungen stehen aber nicht mehr rechtwinklig aufeinander, so daß rhomboedrische Symmetrie resultiert. Dabei können die Schwerpunkte von *Ca*, bzw. *Na* Symmetriezentren sein, nicht aber die von Ag_3 (siehe Fig. 6). In der Tat zeigen einzig die Rotgiltigerze hemimorphe Entwicklung.

Fig. 6.



Man sieht somit, daß der Kristallograph bei Kenntnis des Hauptschemas der Kristallisation bis zu einem gewissen Grad auf Grund der speziellen chemischen Zusammensetzung die resultierende Symmetriewirkung voraussagen kann. Bisher unerklärliche Symmetriewechsel innerhalb isomorpher Reihen sind vorausbestimmbare Selbstverständlichkeiten geworden. Die besprochenen Fälle liefern Beweise dafür, daß die Komplexsymmetrien innerhalb von Verbindungen für die Bewertung der Kristallstruktursymmetrien in Rechnung zu stellen sind. Wir dürfen die Komplexe ClO_3 oder S_2 auch vom kristallographischen Standpunkte aus, nicht als Kugeln betrachten. Ihre Symmetrie ist niedriger, entsprechend dem atomaren Aufbau, und diese niedrigere Symmetrie macht sich bereits in den Wachstumserscheinungen, den Kristallgestalten bemerkbar.

Das zuletztbeschriebene Beispiel zeigt übrigens auch, wie die Isomorphie im weiteren Sinne eigentlich mehr eine Erscheinung der geometrischen als der chemischen Verwandtschaft ist. Nur weil chemisch verwandte Stoffe infolge der Verwandtschaft auch geometrisch ähnliche Verbindungstypen liefern, finden wir die Isomorphie vorwiegend an die verwandten Elementengruppen des periodischen Systemes gebunden.

Das führt uns zu neuen Vergleichen zwischen verschiedenen Kristallarten. Nach Rinne und Baxter[1]) hat wohl Langmuir am eindringlichsten darauf hingewiesen, daß die Isomorphie nicht eigentlich die chemische, sondern die strukturellgeometrische Ähnlichkeit bevorzugt.

Doch hat Langmuir in eigentümlicher Weise versucht, den Begriff einzuschränken.

Schon aus den Zusammenstellungen in der ersten meiner zwei Arbeiten ist ersichtlich, daß z. B. Na^{+}, Mg^{++}, Al^{+++}, Si^{++++} eine gleiche Zahl äußerer Elektronen besitzen. Derartige Atome oder Atomgruppen bezeichnet Langmuir als Isostere.

1) Und besonders Fedorow in dieser Zeitschrift!

Von Anionen sind etwa folgende isoster zueinander:

Elektronenzahl 10: O^{--}, F^{-}
» 18: S^{--}, Cl^{-}
» 32: NO_3^{-}, CO_3^{--}, CH_3COO^{-}
» 42: ClO_3^{-}, SO_3^{--}, PO_3^{---}
» 50: ClO_4^{-}, SO_4^{--}, PO_4^{---}
» 58: MnO_4^{-}, CrO_4^{--}, VO_4^{---}
» 68: SeO_4^{--}, AsO_4^{---}
» 78: TiF_6^{--}, $C_4H_4O_6^{--}$
» 82: $S_2O_6^{--}$, $Cr_2O_4^{--}$, $P_2O_6^{----}$
» 86: JO_4^{-}, TeO_4^{--}
» 102: SbS_3^{---}, PdF_6^{--}
» 106: SnF_6^{--}, $Cr_2O_7^{--}$, Te_2^{--}.

Langmuir stellt Isosterismus für die Erklärung der »Isomorphie im weiteren Sinne« in den Vordergrund. Er geht soweit, daß er beweisen will, zwischen SO_3- und CO_3-Verbindungen könne von Isomorphismus keine Rede sein, weil diese nicht isoster zueinander seien. Das ist natürlich eine völlig falsche Schlußfolgerung; zeigen uns doch gerade die Beziehungen zwischen Sulfaten, Selenaten und Manganaten (um nur ein Beispiel zu nennen), daß gleiche Zahl von Elektronen in keiner Weise notwendig ist. Andererseits sind durchaus nicht alle isosteren Verbindungen isomorph. Engere kristallographische Beziehungen zwischen Isosteren sind meist nur dann gefunden worden (und auch da nur zum Teil), wo zugleich die Atomzahl oder die Atomschwerpunktsgeometrie eine gleiche ist. Kohlweiler hat wohl Recht, wenn er gegen die Vernachlässigung der Atomkerneigenschaften Stellung nimmt.

Immerhin ist natürlich ein Vergleich zwischen Reihen von Kristallarten, die isostere Verbindungen enthalten, wichtig. Daß tatsächlich oft enge verwandtschaftliche Beziehungen auftreten, hat schon Langmuir gezeigt. Seine Zusammenstellungen seien im Hinblick auf die Molekularvolumina im folgenden ergänzt.

Verbindung	Elektronenzahlen	Kristallsystem	M.-V.	Verbindung	Elektronenzahlen	Kristallsystem	M.-V.
LiF	2 + 10	kubisch, gleiche Struktur wie die Erdalkalioxyde	11,3	MgO	10 + 10	kubisch	11,1
NaF	10 + 10		16,4	CaO	18 + 10		16,7
KF	18 + 10		23,5	SrO	36 + 10		21,8
$LiCl$	2 + 18		20,5	BaO	54 + 10		26,8
$NaCl$	10 + 18		26,9	MgS	10 + 18		19,8
KCl	18 + 18		37,4	CaS	18 + 18		25,7
$RbCl$	36 + 18		43,1	SrS	36 + 18		32,2
				BaS	54 + 18		39,9
$Li[NO_3]$	2 + 32	rhomboedrisch mit (Na-Salz) 1 : 0,8297	28,5	$Mg[CO_3]$	10 + 32	rhomboedrisch mit 1 : 0,8095 bzw. 1 : 0,8543	27,8
$Na[NO_3]$	10 + 32		37,4	$Ca[CO_3]$	18 + 32		36,4
		rhombisch pseudohexagonal		$Ca[CO_3]$	18 + 32	rhombisch pseudohexagonal	34
KNO_3	36 + 32		47,9	$Sr[CO_3]$	36 + 32		39
				$Ba[CO_3]$	54 + 32		45,8

Verbindung	Elektronenzahlen	Kristallsystem und Achsenverhältnis	M.-V.	Verbindung	Elektronenzahlen	Kristallsystem und Achsenverhältnis	M.-V.
$K[ClO_4]$	18+50	rhombisch $a:b:c = 0,7817:1:1,2792$	54,9				
$Rb[ClO_4]$	36+50	» $a:b:c = 0,7966:1:1,2879$	64,3	$Sr[SO_4]$	36+50	rhombisch $a:b:c = 0,7790:1:1,2800$	45,9
$Cs[ClO_4]$	54+50	» $a:b:c = 0,8173:1:1,2976$	69,8	$Ba[SO_4]$	54+50	» $a:b:c = 0,8152:1:1,3136$	51,9
$Tl[ClO_4]$	80+50	» $a:b:c = 0,7978:1:1,2898$	62,1	$Pb[SO_4]$	80+50	» $a:b:c = 0,7852:1:1,2894$	47,4
$K[MnO_4]$	18+58	» $a:b:c = 0,7972:1:1,2982$	58,5	$Sr[CrO_4]$	36+58	kristallisiert monoklin	52,2
$Rb[MnO_4]$	36+58	» $a:b:c = 0,8311:1:1,3323$	63,2	$Ba[CrO_4]$	54+58	rhombisch $a:b:c = 0,8231:1:1,3232$	56,3
$Cs[MnO_4]$	54+58	» $a:b:c = 0,8683:1:1,3705$	70,0				
$Na[JO_4]$	10+86	tetragonal $a:c = 1:1,5900$	55,3	$Ca[WO_4]$	18+108	tetragonal $a:c = 1:1,5268$	47,5
$K[JO_4]$	18+86	» $a:c = 1:1,5534$	63,6	$Sr[WO_4]$	36+108	» $a:c = 1:1,5582$	54,3
$Rb[JO_4]$	36+86	» $a:c = 1:1,5576$	70,5	$Ba[WO_4]$	54+108	» $a:c = 1:1,6046$	60,9
$Ag[JO_4]$	46+86	» $a:c = 1:1,6318$	?	$Pb[WO_4]$	80+108	» $a:c = 1:1,5606$	54,8
$K[RuO_4]$	18+77	» $a:c = 1:1,6340$	?	$Ca[MoO_4]$	18+76	» $a:c = 1:1,5513$	47,1
				$Sr[MoO_4]$	36+76	» $a:c = 1:1,5738$	60
				$Ba[MoO_4]$	54+76	» $a:c = 1:1,6232$	64
				$Pb[MoO_4]$	80+76	» $a:c = 1:1,5624$	54
$Ca[HPO_4]$	18+50	trkl. 0,6467:1:0,8244 $\alpha=84^\circ 57'$ $\beta=90^\circ 17'$ $\gamma=94^\circ 22'$	46,5	$Na[HSO_4]$	10+50	trkl. 0,6460:1:0,8346 $\alpha=85^\circ$ $\beta=89^\circ$ $\gamma=87^\circ$	49,3
$Sr[HPO_4]$	36+50	rhombisch 0,6477 : 1 : 0,8581	51,8	$K[HSO_4]$	18+50	rhombisch 0,6448 : 1 : 0,8609	58,7
$Ba[HPO_4]$	54+50	» 0,7133 : 1 : 0,8117	56,0	$K[HSeO_4]$	18+68	» 0,6458 : 1 : 0,8680	69,4
$Pb[HPO_4]$	80+50	monokl. 0,7096 : 1 : 0,875 $\beta = 97^\circ 40'$	53,6				
$Sr[HAsO_4]$	36+68	trkl. 0,6466:1:0,8346 $\alpha=86^\circ 32'$ $\beta=90^\circ 46'$ $\gamma=92^\circ 4'$	56,4				
$Pb[HAsO_4]$	80+68	monokl. 0,7212 : 1 : 0,8704 $\beta = 95^\circ 37'$	57,1				
$Ba[HAsO_4]$	54+68		70,2				
$Mn[SeO_4].2H_2O$		rhombisch 0,8849 : 1 : 0,9959	79,4	$Fe[AsO_4].2H_2O$		rhombisch 0,8658 : 1 : 0,9541	70,4
$Cd[SeO_4].2H_2O$		» 0,8764 : 1 : 0,9753	80,3				
$[Si_2AlO_8]AlCa$	[illegible]	triklin, pseudomonoklin	99,05	$[Si_3O_8]AlNa$		triklin, pseudomonoklin	100,86

Uns interessieren besonders die Volumenverhältnisse. In meiner ersten Arbeit konnten nur die Wirkungssphären gleichwertiger Atome verglichen werden. Jetzt ist die Möglichkeit gegeben, etwas über die Beziehungen der Abstände vom Atomkern des elektropositiven Bestandteiles zur äußeren Hülle des elektronegativen Teiles auszusagen, wenn ungleichwertige, positiv geladene Atome in Frage kommen. Betrachten wir die ein- und zweiwertigen Atome. Wir erhalten:

Volumen von	$Mg \sim Li$,	wenn F gleichz.	durch O	ersetzt	(total 11,1	zu 11,3)
» »	$Mg \sim Li$,	» Cl »	» S	»	(» 16,7	» 16,4)
» »	$Mg \sim Li$,	» N »	» C	»	(» 27	» 28,6)
» »	$Ca \sim Na$,	» F »	» O	»	(» 16,7	» 16,4)
» »	$Ca \sim Na$,	» Cl »	» S	»	(» 25,7	» 26,9)
» »	$Ca \sim Na$,	» N »	» C	»	(» 36,4	» 37,4)
» »	$Ca \sim Na$,	» S »	» P	»	(» 46,5	» 49,3)
» »	$Ca \sim Na$,	» Si »	» Al	»	(» 99,05	» 100,86)
» »	$Ba > K$,	» F »	» O	»	(» 26,8	» 23,5)
» »	$Ba > K$, $< Rb$,	» Cl »	» S	»	(» 39,9	» 37,4) 43,1)
» »	Ba etwas $< K$	» N »	» C	»	(» 45,8	» 47,9)
» »	Ba » $< K$	» Cl »	» S	»	(» 51,9	» 54,9)
» »	Ba » $< K$	» Mn »	» Cr	»	(» 56,3	» 58,6)
» »	Ba » $< K$	» J »	» W	»	(» 60,6	» 63,6)
» »	Ba » $< K$	» S »	» P	»	(» 56	» 58,7)
» »	Ba » $> K$	» Se »	» As	»	(» 70,2	» 69,4)

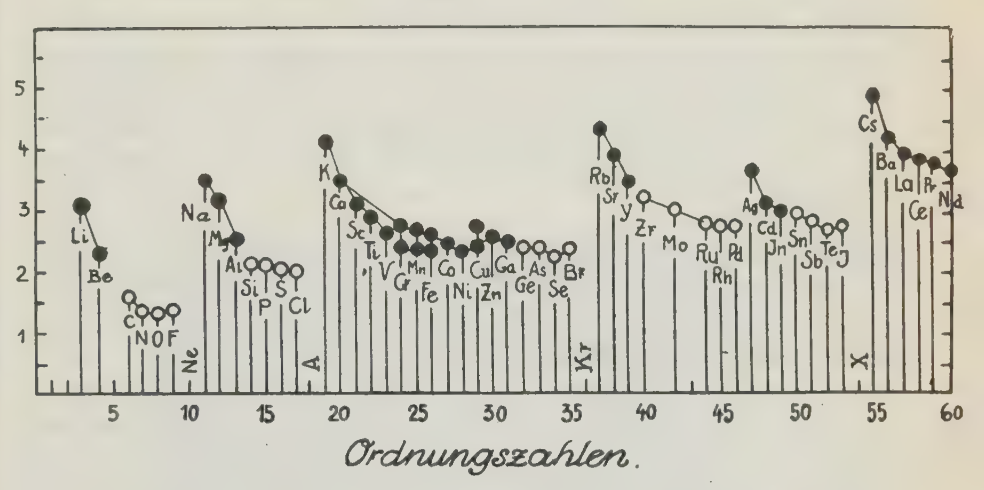
Man ersieht daraus, daß bestimmte Gesetzmäßigkeiten vorhanden sind. Handelt es sich um den Austausch eines mehr als dreiwertigen Elementes gleicher Horizontalkolonne des periodischen Systemes, so scheint es für die Volumbeziehungen fast gleichgültig zu sein, was für ein bestimmter Austausch das ist. Am einfachsten läßt sich dies dahin deuten, daß solche (im Verband befindliche) Teilchen ungefähr gleiches Volumen besitzen. So werden O^{--} und F^{-} fast gleiche Wirkungssphären haben, ebenso S^{--} und Cl^{-}, P^{+++++} und S^{++++++}; selbst N^{+++++} und C^{++++}, Al^{+++} und Si^{++++} können in ihren Wirkungssphären nicht sehr verschieden sein (Al immerhin wohl $>$ Si). Groß aber sind die Unterschiede der Abstände isosterer 1-, 2-, 3-wertiger positiver Atome von den elektronegativen Teilen. Es muß Mg^{++} eine bedeutend kleinere Wirkungssphäre besitzen, als Na^{+} und eine wenig kleinere als Li^{+}. Das derart definierte Volumen[1] von Ca^{++} wird vermutlich liegen zwischen dem von Na^{+} und dem von Li^{+}, jedoch näher bei Na^{+}; das von Sr^{++} zwischen Na^{+} und K^{+} näher bei Na, das von Ba^{++} in der Nähe dessen von K^{+}.

1) Siehe S. 171.

Das heißt: die 1-wertigen Alkaliatome besitzen die größten Wirkungssphären, dann folgen die 2-wertigen, dann die 3-wertigen und schließlich mit geringem Unterschied die übrigen Atome.

Nehmen wir als Abszissen die Ordnungszahlen der neutralen Atome, als Ordinaten die Volumina der entsprechenden Atome in ihrer typischen Bindung, so resultiert eine Darstellung, die in allen wesentlichen Zügen mit der Braggschen übereinstimmt. Bragg konnte aus seiner Strukturuntersuchung lediglich noch die absoluten Werte ableiten. Eine schematische Darstellung, fußend auf der Braggschen, findet sich in Fig. 7.

Fig. 7.



Was unter »Atomdurchmessern« (besser Durchmesser der Wirkungssphären) zu verstehen ist, wurde früher auf S. 171 auseinandergesetzt. Die Figur ist nur schematisch, da eine völlige Konstanz dieser Durchmesser nicht erwartet werden darf, und die verschiedene Wertigkeit elektropositiver Teilchen noch nicht genügend berücksichtigt werden kann.

Die Ordinatenskala hat meines Erachtens (siehe Fußnote S. 170) nur orientierenden Wert.

Betrachten wir die Figuren dieses und des ersten Artikels, so ist zweifellos, daß für die Bildung isomorpher Reihen und Mischkristalle die Abstandsverhältnisse eine gewisse Rolle spielen, mindestens dann, wenn in den Mischkristallen Atomersatz möglich ist. Typisch kommt z. B. die Stellung des *Ca* unter den 2-wertigen Elementen in den Volumbeziehungen zum Ausdruck. So läßt sich bis zu einem gewissen Grade auf Grund der Volumina engerer oder entfernterer Isomorphismus voraussagen.

Aber es kann nicht genug betont werden, daß Isomorphismus auch da auftritt, wo er gar nicht erwartet wird, während er anderseits oft fehlt, wo man ihn voraussetzt[1]).

Ein typisches Beispiel hat neuerdings Zambonini[2]) zur Kenntnis gebracht. Die Verbindungen

		$a:c$
$Y_2(MoO_4)_3$	tetragonal	1 : 1,5422
$La_2(MoO_4)_3$	»	1 : 1,5504
$Ce_2(MoO_4)_3$	»	1 : 1,5624
$Pr_2(MoO_4)_3$	»	1 : 1,5439
$Nd(MoO_4)_3$	»	1 : 1,5480

sind mit $PbWO_4$, $PbMoO_4$, $CaMoO_4$, $CaWO_4$ isomorph, und geben zum Teil mit ihnen auch vollständige Mischkristallreihen; obschon die Baugruppen andere Verhältnisse miteinander bilden (2 : 3 bzw. 1 : 1). Mischbarkeit solcher Verbindungen ist übrigens nicht selten; es sei daran erinnert, daß Fe_3O_4 mit Fe_2O_3 weitgehend Mischkristalle bildet, $LiCl$ mit $CaCl_2$, Sb_2S_3 mit Sn_2S_2, FeS mit FeS_2, $[SiO_4]AlNa$ mit $[SiO_4 . 2SiO_2]AlNa$ usw.

Außerdem besitzen oft ganz verschiedene Substanzen ähnliche Achsenverhältnisse. Einfache derartige Verbindungen sind von Rinne zusammengestellt und isotyp genannt worden. Das zeigt uns, daß noch allgemeinere, allerdings auch mannigfacher variable Gesetzmäßigkeiten den Kristallbauplan beherrschen. Es ist zu hoffen, daß ihr Auffinden ebenso fruchtbar für die Atomforschung sein wird, wie das der einfachen Beziehungen, die ich in diesen zwei Aufsätzen darlegen wollte.

Zum Schlusse sei nur noch auf eine Fragestellung hingewiesen. Wenn wir etwa eine Reihe isomorpher Substanzen mit den zweiwertigen Elementen Ca, Cr, Mn, Cu vor uns haben, so besitzen Cr, Mn, Cu »überzählige« Elektronen über die Zahlen 18, 28, ev. 24, denen eine relativ hohe Symmetrie der Anordnung entsprechen kann. Besitzen die betreffenden Atome Schwerpunktslagen hoher Symmetrie, so ist mit der Möglichkeit zu rechnen, daß die Symmetriebedingungen von diesen Atomen nicht erfüllt werden. Es wäre daher von Interesse, derartige isomorphe Reihen (etwa die Oxyde oder Sulfide) nach der Ätzmethode zu prüfen, um erkennen zu können, ob diese vermutliche niedrigere Atomsymmetrie äußerlich wahrnehmbar ist. Das würde einen endgültigen Beweis dafür geben, daß die Atomsymmetrie unter Umständen für die Kristallsymmetrie direkt bestimmend sein kann.

1) So sind Gold und Aluminium als Metalle kaum mischbar trotz gleicher Struktur und Atomdistanz.

2) F. Zambonini, Rivista di Mineralogia e Cristallografia Italiana vol XLV. 1915.

X. Kürzere Originalmitteilungen und Notizen.

1. K. Endell (in Berlin): **Über ein neues Erhitzungsmikroskop für hohe Temperaturen mit synchroner Nikoldrehung.**

Ein für alle Zwecke der Mineralsynthese bis etwa 1550° gut brauchbares Erhitzungsmikroskop hatte sich bisher R. Nacken[1]) konstruiert und bei manchen seiner Arbeiten mit Erfolg benutzt. Das Mikroskop zeichnete sich gegenüber der im Geophysikalischen Laboratorium der Carnegie Institution benutzten und von F. E. Wright[2]) beschriebenen Anordnung durch große Einfachheit aus.

Professor Dr. Nacken ist später wieder dazu übergegangen, den Mikroskopofen zu drehen, statt mit synchroner Nikoldrehung zu arbeiten.

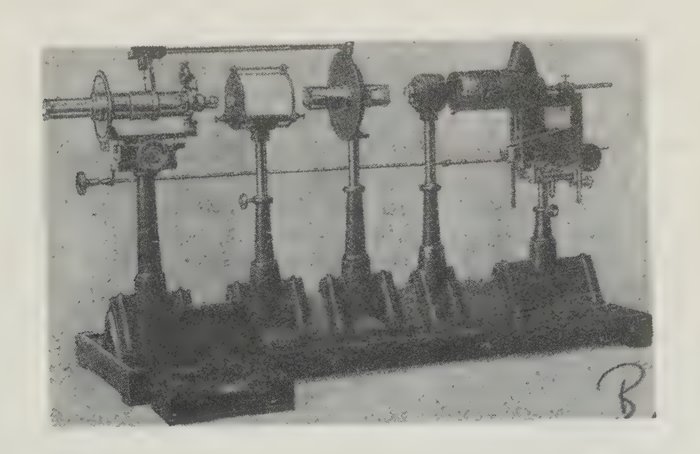


Abbildung 1. Erhitzungsmikroskop der Firma Ernst Leitz, Wetzlar.

Da ich für verschiedene Zwecke eine derartige Vorrichtung brauchte, wandte ich mich an die Optischen Werke Ernst Leitz in Wetzlar, die mir nach meinen Angaben in entgegenkommendster Weise das in Abbildung 1 wiedergegebene Erhitzungsmikroskop gebaut haben[3]).

1) R. Nacken, Zentralblatt für Mineralogie 1913, 328 und »Zement« 1919, Nr. 11—13.

2) F. E. Wright, Journal of the Wash. Acad. Sci., III (1913), 232.

3) Herrn Dr. Berek spreche ich für seine umfänglichen Bemühungen meinen verbindlichsten Dank aus.

Die Anordnung ist ohne weiteres verständlich. Lichtquelle ist eine 4 Ampère Bogenlampe, die entweder als Hand- oder Uhrwerkregulierlampe ausgestattet sein kann. Das durch den Kollimator telezentrisch gemachte Licht durchsetzt einen auf Reiter gesetzten Lichttransformator, der eine Irisblende enthält. Diese kann bei geeigneter Stellung des Reiters im Präparat abgebildet werden und gestattet so, bei Beobachtung an sehr kleinen Splittern den Kontrast im Gesichtsfelde durch Abblendung der nicht vom Mineralkörnchen eingenommenen Gesichtsfeldteile zu erhöhen. Der folgende Reiter trägt den Polarisator (ein normalpolarisierendes Projektionsprisma nach W. v. Ignatowsky[1]) und das zugehörige Beleuchtungssystem. Der Polarisator läßt sich nach Lösung eines Linsenteils bequem entfernen.

Zwischen dem Polarisator und dem eigentlichen Mikroskop befindet sich der Erhitzungsofen, den ich in meinem Laboratorium zusammen mit Herrn Dr. Steger konstruiert habe. Ein Platindraht von 0,5 mm Durchmesser ist an der Innenseite eines Rohres aus Marquartmasse bzw. Magnesiamasse aufgewickelt. Das Rohr ist 80 mm lang und hat einen inneren Durchmesser von 8 mm bei einer Wandstärke von 2 mm. Es kann durch Quarzglasfenster verschlossen werden, was besonders von Bedeutung ist, wenn in anderen Gasen erhitzt werden soll als in Luft.

Der Ofen kann in dieser Anordnung bis 1500° ohne Gefahr benutzt werden.

Das zu untersuchende Objekt, Kristallsplitter oder Pulver, wird in einer Platinöse oder an einem dünnen Platinnetz, entsprechend isoliert, befestigt und befindet sich in unmittelbarer Nähe der Lötstelle des Platin Platinrhodium Thermoelements in der Mitte des Ofens.

Der benutzte Mikroskoptubus entspricht dem an den neuen Stativen mit synchroner Nikoldrehung von E. Leitz angewandten. Die Drehung kann auf einem unterhalb des Okulars angebrachten Teilkreis mit Nonius auf 0,1° abgelesen werden. Die Orientierung der Schwingungsrichtungen der Polarisationsprismen wird bei jeder Stellung durch die Lage der Okularfäden gegeben. Die Kuppelung zwischen Polarisator und Analysator läßt sich durch einfachen Fingerdruck lösen, sodaß auch der Analysator allein gedreht werden kann. Zur Objektbefestigung dient der Objektdreipunktzentrierzangenwechsler.

Das zur Zeit benutzte Objektiv ermöglicht bei stärkster Okularvergrößerung und einem Objektabstand von 50 mm eine 45fache Vergrößerung. Dabei bleiben zwischen Ofenvorderwand und Objektivvorderseite 10 mm Spielraum, die als Kühlung bei der horizontalen Anordnung des Ofens vollkommen ausreichen. Die Firma Leitz ist zur Zeit damit beschäftigt ein Spezialobjektiv zu konstruieren, das bei großem Objektabstand eine etwa 200fache Vergrößerung gestattet, was die Brauchbarkeit des Apparates natürlich wesentlich erhöhen würde. Gegen die namentlich über 1200° unangenehme helle Strahlung des Präparates sind Blendscheiben aus dunkelfarbigem Glas vorgesehen, die auf das Okular aufgesetzt werden.

Durch die recht gut funktionierende stabile synchrone Nikoldrehung wird die meist schwierige Zentrierung des Präparates vermieden.

Mit Hilfe eines Opakilluminators können die gleichen Beobachtungen natürlich auch im auffallenden Licht vorgenommen werden.

Das Erhitzungsmikroskop hat sich bei der Bearbeitung folgender Gebiete als zweckmäßig erwiesen:

---

1) W. v. Ignatowsky, Zeitschr. f. Instr. 1910, 217/8.

Anwendungsmöglichkeiten des Erhitzungsmikroskops.

1. Bei wissenschaftlichen Untersuchungen.
   a) Ermittlung der Schmelztemperaturen von Kristallen.
   b) Ermittlung der Umwandlungstemperaturen von Kristallen.
2. Bei technischen Untersuchungen.
   a) Verfolgung der Sintervorgänge von
      α) Portlantzementrohmehlen.
      β) Feinkeramischen und feuerfesten Rohmassen.
      γ) Erzen und Hüttenerzeugnissen.
   b) Entglasung von Gläsern.
      α) Optisches Glas.
      β) Ausscheidung und Resorption von Trübungsmitteln in Emails.

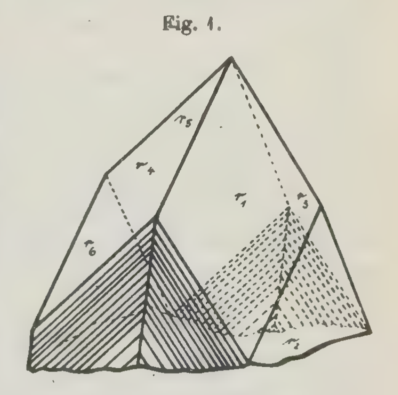
Ganz allgemein ausgedrückt, gestattet die Vorrichtung die unmittelbare Beobachtung chemischer und physikalischer Vorgänge in Luft oder anderen Gasen bis zu Temperaturen von 1500° in durchhellendem, gewöhnlichem oder polarisiertem, sowie auffallendem Licht in Abhängigkeit von Temperatur und Zeit.

Charlottenburg, Technische Hochschule, November 1920.

2. K. Mieleitner (in München): **Ein pseudorhombischer Calcitzwilling.** (Mit 1 Textfigur.)

In der Münchener Sammlung fand sich unter den Stücken vom Strählerberg bei Marktredwitz in Oberfranken eine Stufe von grobkörnigem Dolomit, bedeckt mit schlechten Kristallen desselben (einfachen Rhomboedern), und darauf als jüngere Bildung ein einzelner Calcitzwilling, wie ihn die Figur 1 darstellt. Er ist etwa 2 cm hoch und $1\frac{1}{2}$ cm dick und wird von zwei Kristallen gebildet, die beid nur je die drei oberen Flächen von $\{110\}$ $= -\frac{1}{2}R$ zeigen. Sie sind nach $-\frac{1}{2}R$ verzwillingt und zwar einfach in der Art, daß von der Zwillingsebene aus die beiden Kristalle sehr gleichmäßig nach den entgegengesetzten Seiten fortwuchsen (die Flächen des einen Kristalls sind in der Figur mit r_1, r_2, r_3 bezeichnet, die des anderen mit r_4, r_5, r_6). Dadurch kommen sechs Flächen eines ausgezeichnet pseudorhombischen Kristalls zustande, wobei r_1, r_3, r_4 und r_5 eine scheinbare Pyramide bilden, während r_2 und r_6 das Pinakoid $\{010\}$ bzw. $\{0\bar{1}0\}$ darstellen. Es fehlen noch die beiden Flächen des Pinakoides $\{100\}$ bzw. $\{\bar{1}00\}$, die gegen die Scheinpyramide durch die Kanten von r_1 und r_3 bzw. r_4 und r_5 mit der jeweiligen, nicht sichtbaren unteren Kristallhälfte begrenzt werden. Es sind nun jedem der beiden Kristalle zahlreiche andere Kristalle in genau gleicher Orientierung untergelagert, von denen nichts weiter sichtbar ist als die eben genannten Kanten, die sämtlich unter sich jeweils parallel sind und das fehlende Pinakoid $\{100\}$ bzw. $\{\bar{1}00\}$ ersetzen; dabei ist von dem hexagonalen Prisma, das naturgemäß schief zu dem scheinbaren Pinakoid stehen müßte, keine Spur sichtbar, sondern $\{100\}$ und $\{\bar{1}00\}$ werden tatsächlich nur von den Kanten ge-

Fig. 1.



bildet, wie es in der Figur angedeutet ist. Die Kanten der jeweils verzwillingten Kristalle stoßen in der Ebene zusammen, die bei der gewählten Stellung eine der Symmetrieebenen ist. Durch folgende Winkelwerte geht der pseudorhombische Charakter deutlich hervor:

$$r_1 : r_4 = \{111\} : \{1\bar{1}1\} = 89^\circ 54'$$
$$r_1 : r_2 = \{111\} : \{010\} = 45 \quad 3$$
$$r_1 : r_3 = \{111\} : \{\bar{1}11\} = 45 \quad 3$$

Die einzige Abweichung von genau rhombischer Symmetrie ist diejenige, daß die Winkel $r_1 : r_2$ und $r_1 : r_3$ identisch sind, was beim rhombischen System nur angenähert oder gar nicht der Fall ist. Der Zwilling ist aufgewachsen, so wie es die Figur zeigt; die untere Hälfte wäre natürlich nicht mit der oberen symmetrisch, denn das würde eine weitere Zwillingsbildung nach einer Fläche erfordern, die auf $-\frac{1}{2}R$ senkrecht steht.

Der Fundort ist, wie erwähnt, der Strählerberg bei Marktredwitz, wo ein in kristalline Schiefer eingelagerter Zug von körnigem Kalk und Dolomit an Granit grenzt. Im Dolomit bzw. Kalk sind Drusen, die von schlechten Rhomboedern des Dolomits ausgekleidet werden; darauf kommen vielfach einfache Kristalle ($-\frac{1}{2}R$) von Calcit vor sowie 2 bis 5 cm lange Quarze, meist wasserklar und farblos, gebildet von $\{100\} = +R$, $\{22\bar{1}\} = -R$ und vorherrschend $\{2\bar{1}\bar{1}\} = \infty R$; diese Kristalle heißen im Volksmund »Strähler« und gaben dem Berg seinen Namen. Der anstoßende Granit ist porphyrisch ausgebildet und zum Teil völlig chloritisiert; er lieferte die mehrfach (z. B. v. Sandberger, N. Jahrb. 1892, 2, 17f.) beschriebenen Pseudomorphosen von Chlorit nach Orthoklas, die aber jetzt ebenso wie die Drusen im Dolomit völlig verschwunden sind.

3. Karl Henke (in Göttingen): Über die Symmetrie des Salzes $K_2(SbO)_2C_4H_4O_6 + Na_2SO_4$.

H. Traube hat über die Symmetrie dieses Salzes (im Neuen Jahrb. f. Min. usw., B. Bd. 8, 510, 1893) Mitteilungen gemacht, die miteinander in Widerspruch stehen. Danach sind die Ätzfiguren auf (110) asymmetrische Sechsecke, es kann also auf diesen Flächen eine zweizählige Achse nicht senkrecht stehen. Da ferner die vier Flächen der Ätzfiguren auf (001) verschieden steil zu (001) geneigt sein sollen, könnte auch keine vierzählige Achse vorhanden sein. Diese auch in die Hand- und Lehrbücher übergegangenen Angaben richtig zu stellen, bin ich einstweilen nicht in der Lage, da das hier vorhandene Material zu neuen Untersuchungen nicht ausreicht.

4. Johann Jakob (in Neapel): Einige Bemerkungen über die Ursachen der Mineralfärbung.

Die kristallisierten Minerale lassen sich in bezug auf die Art ihrer Färbung vornehmlich in zwei Gruppen einteilen,

1. in eine Gruppe eigenfarbiger Minerale, das heißt solcher Minerale, die in ihrem Molekülbau als wesentliche[1]) Komponenten chromophore Atome oder Atomgruppen, sogenannte Chromogene besitzen und

---

1) Unter »wesentlich« sind hier alle Elemente zu verstehen, die durch isomorphe Vertretung oder in Form von entsprechenden Verbindungen sich am Aufbau des Kristallgebäudes beteiligen.

2. in eine Gruppe von Mineralen, die zwar in ihrem Molekülbau keine Chromogene enthalten und in chemisch reinem Zustande auch farblos sind, die aber im Kristallgebäude zerstreut fremde, dem Mineral in reinem Zustande nicht eigene Chromogene enthalten.

Chromogene Atome haben bekanntlich die Eigenschaft durch ihre Anwesenheit in irgend einer chemischen Verbindung (und mit solchen haben wir es in den Mineralen ja meistens zu tun) auch gleich eine Farbe zu bedingen. Als chromogene Atome sind beispielsweise zu nennen *Fe*, *Mn* und *Cr* in allen Oxydationsstufen, ferner *Co*, *Ni*, *Cu*, S^{II}, u. a. m. Verbindungen dieser Elemente sind beinahe immer farbig, allerdings kann je nach Art der chemischen Verbindung die Farbe eine mehr oder weniger intensive sein; sie kann sogar unter den sichtbaren Teil des Spektrums hinunter sinken. Als Beispiel dienen die Manganosalze; das Chlorid und das Sulfat sind schön rosarot gefärbt, das Phosphat dagegen ist für das Auge vollkommen farblos. Minerale dieser ersten Gruppe werden (etwaige extreme Fälle ausgenommen) gewöhnlich tief farbig sein, d. h. eine Eigenfarbe besitzen.

Eine viel umstrittene Frage ist nun die nach den Färbungsursachen dilut gefärbter Minerale, d. h. der Minerale der zweiten Gruppe obiger Einteilung. R. Brauns[1]) hat in einer diese Frage behandelnden Arbeit ein umfassendes Literaturverzeichnis einschlägiger Arbeiten gegeben. Er selbst kommt zu dem Schlusse, daß die dilute Färbung der Kristalle durch Stoffe herbeigeführt werde, die der Verbindung des Minerals fremd und mit diesem nicht isomorph sind. Der chemischen Natur nach (und wie in vielen Fällen sicher erwiesen ist) hält er diese färbenden Stoffe für anorganischer Herkunft; die Beteiligung organischer Stoffe hält er jedoch nicht für ausgeschlossen.

Die neueren Untersuchungen über Halochromieerscheinungen in der organischen Chemie in Verbindung mit den neuen Konstitutionsformeln[2]) einiger silikatischer Minerale scheinen nun dazu geeignet zu sein die Frage nach den Ursachen der diluten Mineralfärbung deren Lösung etwas näher zu bringen. Im folgenden soll die theoretische Seite dieses Problems in Kürze besprochen werden.

Durch die eingehenden Untersuchungen von P. Pfeiffer über die Halochromiererscheinung[3]) im allgemeinen und über die Farblacke[4]) im Speziellen wurde dargetan, daß durch Anlagern irgend eines Salzes an eine chromophore Gruppe einer farbigen Verbindung Farbvertiefung auftritt. Befindet sich die Farbe (Absorptionsbande des Spektrums) der Verbindung im ultravioletten Teil des Spektrums, so wird dieselbe durch Anlagern von Metallsalzen in den sichtbaren Teil des Spektrums hinauf vorgerückt. Die verschiedenen organischen Verbindungen der folgenden Beispiele sind für das Auge farblos, durch Anlagern von Zinntetrachlorid $SnCl_4$ ergeben sich folgende Farben:

$$Cl_4Sn\ldots\left(\ldots O=C\begin{matrix}\diagup C_6H_5 \\ \diagdown CH=CH-C_6H_5\end{matrix}\right)_2 \quad Cl_4Sn\ldots\left(\ldots O=C\begin{matrix}\diagup CH=CH-C_6H_5 \\ \diagdown CH=CH-C_6H_5\end{matrix}\right)_2$$

gelb. orangerot.

$$Cl_4Sn\ldots\left(\ldots O=C\begin{matrix}\diagup CH=CH-CH=CH-C_6H_5 \\ \diagdown CH=CH-CH=CH-C_6H_5\end{matrix}\right)_2$$

schwarz.

1) Fortschritte d. Min. usw. 1. 129 (1911).
2) Helv. Chimica Acta, Vol. III. 669 (1920).
3) Liebigs Ann. Chem. **376**, 285 (1910); **383**, 92 (1911).
4) ebenda **398**, 137 (1913).

Ist die an das Metallsalz anzulagernde Verbindung an sich schon farbig, so tritt eine starke Vertiefung der Farbe auf; in einer Arbeit gibt Kurt Meyer besonders schöne Beispiele dafür[1]).

Nach P. Pfeiffer haben wir uns diese Farbvertiefungen folgendermaßen zu erklären. Dem *Sn* kommt, wie den meisten Elementen mittleren Atomgewichtes, die maximale Koordinationszahl 6 zu. Da im Zinntetrachlorid $SnCl_4$ nur vier Koordinationsstellen durch Chloratome besetzt sind, so vermag das *Sn*-Atom auf Grund eines Restbetrages an chemischer Affinität noch zwei weitere Atome (bzw. Atomgruppen) zu addieren, die dasselbe durch Nebenvalenzbindung in erster Sphäre gebunden enthält, und funktioniert auf diese Weise als Koordinationszentrum.

Beim Zustandekommen von solchen Anlagerungsverbindungen spielt das selektive Wirken der chemischen Affinität eine Hauptrolle; solche Atome werden bei der Bindung bevorzugt, deren Hauptvalenzbindung mit dem betreffenden Element (in diesem speziellen Falle *Sn*) schon sehr stabil ist. Für obige organische Verbindungen kommt somit bloß der Sauerstoff in Frage. Zudem sitzt der Sauerstoff in allen drei obigen Verbindungen mit Doppelbindung am Kohlenstoffatom und gibt demzufolge nach Thiele sehr leicht eine Nebenvalenz ab.

Nach diesen Erörterungen wird das $SnCl_4$ zwei Ketogruppen addieren, die jeweilen mit dem Sauerstoffatom direkt am *Sn*-Atom sitzen.

Durch die zu starke Inanspruchnahme der chemischen Affinität von Seiten des $SnCl_4$ wird das Sauerstoffatom in seiner Bindung mit dem Kohlenstoffatom stark gelockert, das *C*-Atom wird valenzchemisch ungesättigt und nähert sich einem dreiwertigen Zustande. Dieser ungesättigte Charakter des Carbonyl-*C*-Atomes bedingt nun die starke Farbvertiefung. Der valenzchemisch ungesättigte Charakter einer Atomgruppe ist somit für das Zustandekommen einer Farbe bzw. einer Farbvertiefung verantwortlich zu machen. Im Sinne der Elektronentheorie erklärt sich die Erscheinung so, daß durch das Anlagern von für sich stabilen Gebilden an eine Verbindung Elektronen gelockert werden, die dann die Lichtschwingungen absorbieren.

Übertragen wir diese Resultate auf die Minerale, so haben wir in den Ultramarinen ein schönes Beispiel. Die Nephelinsubstanz, der wir folgende Formel zuschreiben,

$$\left[Al\left({}^{O}_{O}Si{}^{O}_{O}\right)_3\right]{}^{Al_2}_{Na_3} \quad \text{Nephelin.}$$

hat die Eigenschaft in zweiter Sphäre noch weitere, für sich stabile Gebilde zu addieren und auf diese Weise in Verbindungen höherer Ordnung überzugehen. Solche für sich stabile Atomgruppen sind beispielsweise die Sulfide des Natriums Na_2S und Na_2S_2. Je nach Art und Zahl der angelagerten Gruppen bilden sich folgende

$$\text{Ultramarine} \quad \left[Al\left({}^{O}_{O}Si{}^{O}_{O}\right)_3\right]_2 \begin{matrix}Al_4\\Na_6\\Na_2S\end{matrix} \quad \left[Al\left({}^{O}_{O}Si{}^{O}_{O}\right)_3\right] \begin{matrix}Al_2\\Na_3\\(Na_2S)_2\end{matrix} \quad \left[Al\left({}^{O}_{O}Si{}^{O}_{O}\right)_3\right]_2 \begin{matrix}Al_4\\Na_6\\Na_2S_2\end{matrix}$$

Dadurch, daß sich das Molekül Na_2S in zweiter Sphäre an das komplexe Säureradikal anlagert, wird durch letzteres ein gewisses Maß an chemischer Affinität der *Na*-Atome dieser Na_2S-Gruppe in Anspruch genommen, so daß das *S*-Atom

---

1) Ber. d. d. chem. Ges. **41**, 2568 (1908).

nicht mehr voll abgesättigt werden kann, es wird valenzchemisch ungesättigt und bedingt dadurch die Farbe der Ultramarine.

Ähnliche Fälle haben wir im Lasurstein, Sodalith, Haüyn und Nosean.

Der Sodalith $$\left[Al\left(\begin{matrix}O\\O\end{matrix}Si\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right)_3\right]\begin{matrix}Al_2\\Na_3\\NaCl\end{matrix}$$

ist hie und da vollkommen farblos, dann wieder kann er von lichtgrün bis tiefblau alle Nuancen annehmen, ab und zu tritt er sogar hellrot auf. Dieselbe Farbenvarietät zeigen auch

$$\left[Al\left(\begin{matrix}O\\O\end{matrix}Si\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right)_3\right]\begin{matrix}Al_2\\Na_3\\Na_2SO_4\end{matrix} \quad \text{und} \quad \left[Al\left(\begin{matrix}O\\O\end{matrix}Si\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right)_3\right]\begin{matrix}Al_2\\Na_3\\CaSO_4\end{matrix}$$

Nosean. Haüyn.

Bei diesen letzten drei Mineralen kann die Farbe sehr wohl durch vorhandene Ultramarinmoleküle bedingt sein, d. h. dadurch, daß $NaCl$ oder Na_2SO_4 bzw. $CaSO_4$ spurenweise durch Na_2S und dergleichen ersetzt sind. Vielleicht werden spätere experimentelle Untersuchungen entscheiden, ob diese Farben des Sodaliths wirklich von spurenweise enthaltenem Na_2S oder aber von ungesättigten Cl-Atomen der angelagerten $NaCl$-Gruppen herrühren; möglicherweise treffen beide Fälle zu.

In diesen Ultramarin- und Sodalithmineralen haben wir nun Minerale einer dritten Gruppe, die sich zwischen die eingangs aufgestellten zwei Gruppen einschiebt; diese Minerale führen auch über zu denjenigen der zweiten Gruppe.

Stellen wir uns vor, daß eine für sich beständige Atomgruppe vom Kristallgebäude während dessen Wachstum aufgenommen wurde, ohne daß dieselbe zuerst von einem den Kristall bildenden Molekül addiert worden ist. Eine solche Atomgruppe, die eigentlich der Substanz des Kristalls fremd ist, kann nun von einem oder mehreren Molekülen der Kristallsubstanz affinitätschemisch beansprucht werden; dadurch erlangt sie einen valenzchemisch ungesättigten Charakter. Ist nun [illegible] beigefügte Atomgruppe ein Chromogen, so wird dieser ungesättigte Charakter eine Farbvertiefung bedingen; der Kristall erscheint dann farbig.

Daß zu einer derartigen Kristallfärbung chemisch oft kaum nachweisbare Mengen eines anorganischen Chromogens genügen, erscheint klar. Daß organische Stoffe bei diesen diluten Kristallfärbungen der Minerale eine Rolle spielen sollten, erscheint mir unwahrscheinlich; organische Stoffe (Farbstoffe), die normaler Weise dazu befähigt wären, müßten zu kompliziert gebaut sein, d. h. zu große Moleküle darstellen, als daß sie so leicht in das Kristallgebäude aufgenommen werden könnten.

Durch diese Art Auffassung der Kristallfärbung finden auch die Experimente über Kristallfärbung durch Radium- und Röntgenstrahlen, die von R. Brauns[1]), C. Doelter und andern ausgeführt wurden, ihre Erklärung.

Aus den betreffenden Arbeiten geht hervor, daß durch Glühen farblos gewordene oder gebleichte Kristalle durch Bestrahlen mit Radiumpräparaten ihre ursprüngliche (oder eine ähnliche) Farbe wieder annahmen. Desgleichen werden durch Radiumbestrahlung auch sonst farblose Kristalle gefärbt, weil eben erst durch diese Behandlung die Verunreinigungen sich geltend machen. Dagegen ist noch nicht erwiesen, daß absolut chemisch reine Kristalle durch diese Bestrahlung gefärbt werden.

---

1) Fortschritte d. Min. usw. 1, 129 (1911); siehe im Weiteren das dort gegebene Literaturverzeichnis.

Theoretisch erklärt sich diese Erscheinung folgendermaßen. Die normalerweise nicht in chemischer Bindung im Kristall enthaltenen Chromogene gehen auf Veranlassung der γ- und wohl auch der β-Strahlen mit den umgebenden Molekülen des Kristalls lockere chemische Verbindungen ein, wodurch erstere, weil affinitätschemisch ungesättigt, das Auftreten der Farbe bedingen. Diese lockere Bindung kann durch energische physikalische Eingriffe (Glühen) wieder gelöst und hernach durch weiteres Bestrahlen wieder eingeleitet werden.

Gerade aus den Versuchen von R. Brauns und C. Doelter scheint mir hervorzugehen, daß für diese dilute Kristallfärbung kolloidchemische Erscheinungen wenn überhaupt, so nur untergeordnete Bedeutung haben. Es ist zu erwarten, daß auch die Blaufärbung des Kochsalzes auf analoge Weise erklärt werden kann.

So bald mir das nötige Untersuchungsmaterial zur Verfügung stehen wird, soll versucht werden, der Lösung dieser Fragen auf experimentellem Wege näher zu treten.

Neapel, Vulkaninstitut Immanuel Friedlaender.

5. Prof. **Joseph Alexander Krenner** † (in Budapest): **Schafarzikit, ein neues Mineral** [1]. (Mit 4 Textfiguren.)

In dem Antimonitbergwerk von Pernek (Comitat Pozsony) kommen außer dem Haupterz auch dessen Oxydationsprodukte: Valentinit, Sénarmontit und Pyrostibit (Kermesit) vor. Neben letzterem entdeckte ich eine neue Mineralspezies, deren ebenfalls rote, jedoch etwas dickere Nadeln leicht mit den Kermesitfäden verwechselt werden können. Zu Ehren meines Freundes Franz Schafarzik, Professor der Geologie und Mineralogie am Polytechnikum zu Budapest, wünsche ich das neue Mineral Schafarzikit zu nennen.

Die Kristalle des Schafarzikit besitzen die ditetragonal bipyramidale Symmetrie. Sie sind zumeist prismatisch gestaltet und gestreckt nach Richtung der Hauptachse. An den Kombinationen wurden folgende partialen Formen festgestellt: $a\{100\}$, $v\{201\}$, $e\{102\}$, $l\{301\}$, $r\{312\}$ und $c\{001\}$.

An der terminalen Begrenzung des Prisma sind gewöhnlich die Pyramiden v und e beteiligt (Fig. 1), zu denen sich — wenn auch nur selten — die

Fig. 1.

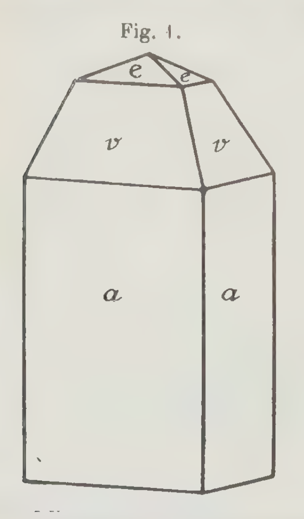
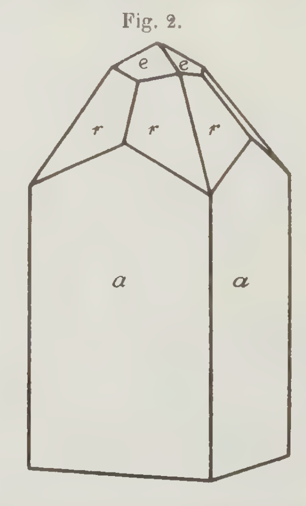


Fig. 2.



1) Vorgetragen in der Ungarischen Wissensch. Akademie am 15. Januar 1915.

schmalen Facetten von l gesellen. Die wahre Zierde der Kombination ist aber die ditetragonale Bipyramide. Selten ist sie dominierend (Fig. 2), zumeist tritt sie nur an den vv Kanten (Fig. 3 und 4) auf.

Fig. 3.

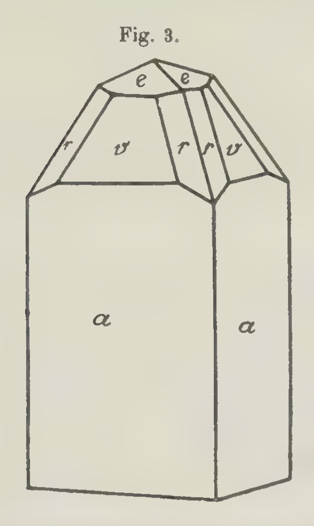
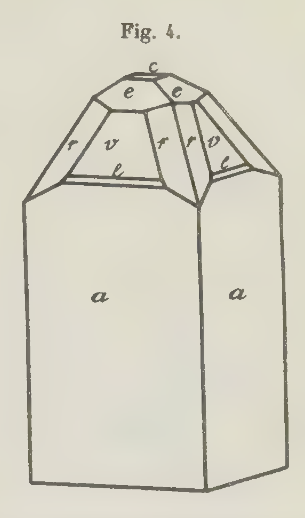


Fig. 4.



Zwillingsgebilde wurden nicht beobachtet. Die Kristalle besitzen eine ausgezeichnete Spaltbarkeit nach dem Protoprisma und eine sehr gute nach $a\{100\}$. Eine Spur der Spaltung gab sich auch nach der Basis kund, obzwar ich diese Fläche selbst nur untergeordnet, an einem einzigen Kristall vorfand.

Zur Grundlage der Berechnung diente der Kantenwinkel $rr(312)\cdot(132) = 44^\circ 8'$, woraus sich das Achsenverhältnis $a : c = 1 : 0{,}9787$ und die folgende Winkeltabelle ergaben:

$$
\begin{array}{rcl}
a : v = (100) : (201) & = & 27^\circ \; 1' \text{ calc.} \\
a : l = (100) : (301) & = & 18 \;\; 49 \\
a : e = (100) : (102) & = & 63 \;\; 55 \\
v : v = (201) : (021) & = & 69 \;\; 38 \\
e : e = (102) : (012) & = & 49 \;\; 26 \\
{}^*r : r = (312) : (132) & = & 44 \;\;\; 8
\end{array}
$$

In bezug auf die paragenetischen Verhältnisse des neuen Minerals habe ich folgendes festgestellt.

Der Antimonit der alten Schiefer und Gneiße von Pernek besteht zumeist aus feinen Körnchen, die nicht selten ein kreidig-loses Gefüge besitzen. Auf dieser Masse befinden sich oft 1—2 cm lange, durch die stumpfe Pyramide $\{113\}$ begrenzte Spießglanzkristalle. Nach dieser ersten Generation entstanden der strahlige Kermesit und fast gleichzeitig die weißen, glänzenden Sénarmontitoktaeder, nebst den nadelförmigen Valentinitkristallen. Die Kristalle des Schafarzikit befinden sich stellenweise unter dem Pyrostibit und liegen dann ihrer Länge nach auf dem Antimonit, anderswo ragen sie aber frei zwischen den Spießglanznadeln empor, was darauf deutet, daß sie von den Oxydationsprodukten des Grundminerals unabhängig sind. Als jüngste Mineralbildung schließt sich Kalkspat und fein zugespitzter oder stacheliger Aragonit an, welch letzterer mit dem ähnlich geformten Valentinit leicht verwechselt werden könnte.

In chemischer Hinsicht war ich anfangs der Meinung, daß im neuen Mineral eine antimonsaure Verbindung vorliege. J. Loczka, Chemiker des Ungarischen Nationalmuseums, wies jedoch mit einer qualitativen Vorprüfung nach, daß nebst Eisen noch Phosphorsäure vorhanden ist. Die eigentliche Analyse unterblieb mit dem Hinscheiden Loczkas; ich glaube aber auch ohne dieselbe auf die chemische Konstitution folgern zu können.

Der Schafarzikit ist nämlich mit dem chilenischen Trippkeit isomorph, welcher durch G. vom Rath und Damour untersucht wurde. Der blaugrüne Trippkeit bildet ebenfalls ditrigonal-bipyramidale, wenn auch einfach bipyramidal entwickelte Kristalle mit vorherrschender Basis und zwei Spaltrichtungen nach den Prismen $a\{100\}$ und $m\{110\}$. Sein Achsenverhältnis und seine Winkelwerte stimmen mit denen des Schafarzikit überein.

Wie Damour berichtet, liefert der Trippkeit in offener Röhre erhitzt ein Sublimat von arseniger Säure, kann also nur ein Arsenit sein, da aus Arsenaten kein ähnliches Produkt entweicht. Wegen der geringen Menge des Trippkeitmaterials konnte zwar die chemische Zusammensetzung nicht regelrecht bestimmt werden, doch soll sie der Formel $nCuO.As_2O_3$ entsprechen. Demnach liegt es nahe, den Schafarzikit nach demselben Schema als phosphorigsaures Eisenoxydul, $nFeO.P_2O_3$, zu betrachten.

(Mitgeteilt von Dr. Z. v. Toborffy.)

XI. Auszüge.

Besprechungen von **P. Niggli** unter Mitwirkung von **K. Faesy.**

(Fortsetzung.)

Sulfide usw.

***Cu_2S* Kupferglanz.**

O. Mügge (N. Jahrb. f. Min. I 1920, S. 24—54) erzeugte unter Druck (Methode Johnsen) Zwillingsbildungen nach (201) und (131).

Im ersteren, leicht zu realisierenden Fall ist $k_1 = (201)$, $\sigma_2 = [100]$.

Im zweiten, nur in Kombination mit dem ersten auftretenden Fall ist $[110] = \sigma_2$.

Absonderungen nach (201) sind gut wahrnehmbar. Auch an natürlichen Kristallen von Redruth konnten Lamellen nach (201) gefunden werden. Zwillingsbildungen sind im übrigen bei Kupferglanz noch bekannt nach (110), (130), (011), (112), (032). Künstliche Schiebungen danach erhielt der Autor nie. Mit den gefundenen Grundzonen sind immer zweierlei Schiebungen möglich, die Verfolgung dieser Möglichkeit führt zu interessanten Ergebnissen. Nach Johnsen werden die schiebungsfähigen Gitter bestimmt. Der Referent hat in seinem Buch »Geometrische Kristallographie des Diskontinuums« eine etwas einfachere Methode angegeben.

Auch **Silberkupferglanz** von Rudelstadt in Schlesien gab bei diesen Versuchen Lamellen auf (001) und (110) nach (201).

Eine eingehende Untersuchung der Sulfide des Kupfers stammt von E. Posnjak, E. T. Allen und H. E. Merwin (Z. f. anorg. Chemie 1916, Bd. 94, S. 95—138).

Dichte von Cu_2S ($25^\circ/4^\circ$) = 5,785 für künstliche Substanz; beim reinsten natürlichen Mineral wurde 5,783 gefunden. Schmelzpunkt = $1130^\circ \pm 1^\circ$.

Cu_2S ist dimorph. Beim Erhitzen wandelt sich bei 91° rhombisches Cu_2S in kubisches um. Es konnten schöne Kristalle der kubischen Modifikation oberhalb 91° dargestellt werden. {100} und {111} sind die häufigsten Formen. Streifung der Oktaederflächen parallel den Oktaederkanten. Zwillinge nach (111). Bei der Umwandlung der kubischen in die rhombische Modifikation wird eine Rhombendodekaederfläche zur Basisfläche.

Es existieren feste Lösungen von Cu_2S und CuS, der S-Gehalt ist also vom Dampfdruck des Schwefels abhängig. Mit zunehmendem CuS-Gehalt nimmt das spezifische Gewicht ab, die Färbung wird dunkler, der Umwandlungspunkt wird erhöht. Von einem Gehalt von etwa 8% CuS an konnte eine Umwandlung nicht mehr wahrgenommen werden.

$\frac{Cu_2S}{\text{Gehalt an } CuS}$:	Spez. Gewicht bei 25°:
0,00 %	5,802
6,57	5,743
8,37	5,722
9,34	5,689
9,93	5,675
10,31	5,666
13,14	5,638
16,05	5,612
17,32	5,562

Ag_2Se **Naumannit.**

Ein neuer Fundort für Naumannit von der Zusammensetzung Ag = 75,98 %, Se = 22,92 %, S = 1,10 % ist die De Lamar Mine von Silver City, Idaho. [E. V. Shannon, Am. Journal of Science (4), L, **1920**, S. 390—391.]

Dichte angenähert: 6,527. Farbe: dunkelblaugrau. Strich grau. Glanz metallartig. Härte 2,5.

$AgTe$ **Empressit = Muthmannit** (Zambonini).

Das von W. M. Bradley (Am. Journ. of Sc. 1914, vol. 38, S. 163—65, **1915**, vol. 39, S. 223) und W. T. Schaller (Journal Wash. Ac. of Sc. 1914, **4**, S. 497—199) beschriebene Mineral stammt von der Empress-Josephine-Mine im Kerber-Creek-Distrikt von Colorado.

Dichte: 7,51. Metallischglänzend, bronzefarbig mit grauschwarzem — schwarzem Strich.

Härte: 3—3,5, spröde bis zerreiblich. Es kommt in feinkörnigen und dichten Massen vor. Das Material ist vermutlich identisch (siehe W. T. Schaller) mit dem Muthmannit Zamboninis = $(Au, Ag)\,Te$. Dieses Mineral von Nagyag wurde als hell messinggelb, auf Bruchflächen graulichweiß beschrieben. Länglich tafelförmig mit einer vollkommenen Spaltbarkeit in der Längsrichtung. Härte wenig über 2. Paragenese mit Krennerit.

PbS. CuS. FeS.

K. Bornemann und O. Hengstenberg [Metall und Erz, **17** (1920), S. 313—319; 339—349] bestimmten folgende mittleren spezifischen Wärmen:

Temperatur-intervall	PbS	CuS	FeS	Temperatur-intervall	CuS	FeS
0—100°	0,0500	0,1432	0,1664	0—800°	0,1393	0,1760
0—300°	0,0516	0,1690	0,2027	0—900°	0,1372	0,1757
0—400°	0,0520	0,1603	0,1888	0—1000°	0,1373	0,1760
0—500°	0,0525	0,1523	0,1850	0—1100°	0,1369	0,1773
0—600°	0,0540	0,1479	0,1820	0—1200°		0,2216
0—700°		0,1449	0,1818			

FeS **Pyrrhotin, Magnetkies.**

E. T. Allen, J. L. Crenshaw, J. Johnston und E. S. Larsen (Am. Journ. Sc. 1912 **33**, S. 168—236; Z. f. anorg. Chem. **76**, **1912**, S. 201—273).

Pyrrhotin wurde synthetisch durch Erhitzen von Pyrit oder Markasit oder eines Gemenges von Eisen und Schwefel erhalten. Bei Pyrit beginnt die Spaltung in Pyrrhotin und Schwefel bei etwa 575° in einer SH_2-Atmosphäre. Die Dissoziation Pyrit = Pyrrhotin + Schwefel wird mit steigender Temperatur größer; bei 665° verläuft die Spaltung in Pyrrhotin und Schwefel hinreichend rasch. Unterhalb 550° findet der umgekehrte Vorgang statt; Pyrrhotin und Schwefel vermögen zusammen Pyrit zu bilden; wir haben also den Fall einer umkehrbaren Reaktion.

Der synthetische Pyrrhotin hat verschiedene Zusammensetzung. Der Schwefelgehalt wird höher, wenn der Druck des Schwefeldampfes bei der Darstellung größer war. In Verbindung mit den physikalischen und chemischen Eigenschaften des natürlichen Minerales bildet diese Tatsache die Grundlage einer Hypothese für die Zusammensetzung; das Mineral wird als feste Lösung von FeS_2 oder Schwefel in Ferrosulfid (Troilit) angesehen. Es existiert also eigentlich eine Reihe von Pyrrhotinen mit wechselnder Zusammensetzung; das eine Endglied dieser Reihe ist das Mineral Troilit; der Maximalgehalt von gelöstem Schwefel beträgt bei 600° im synthetischen Pyrrhotin 6,04 %, eine Zahl, welche dem Maximalgehalt des natürlichen Minerales nahekommt. Der synthetische Pyrrhotin konnte in zwei verschiedenen Kristallarten erhalten werden. α-Pyrrhotin wird als rhombisch betrachtet trotz großer Annäherung der Prismenzone an das hexagonale System; β-Pyrrhotin gilt als hexagonal. Die zahlreicheren α-Krystalle sind hauptsächlich Produkte, welche bei 225° durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf seine Lösungen von Eisensulfid erhalten wurden. Die besten Krystalle der β-Form wurden bei 80° erhalten; letztere gehört also dem tiefer gelegenen Existenzbereich an. Die Schwankungen in den beobachteten Winkelwerten wurden zum Teil in Beziehung gebracht zu den Schwankungen in der chemischen Zusammensetzung.

α-Pyrrhotin. Rhombisch (?).

$$a : b : c = 0{,}5793 : 1 : 0{,}9267 \text{ bis } 0{,}5793 : 1 : 0{,}9927.$$

Die selteneren nicht verzwillingten Kristalle zeigen als wichtigste Formen {001}, {010} und {111} bei starker Verlängerung nach der a-Axe; ein einzelner einfacher Krystall mit den weiteren Formen {110}, {011}, {112}, {021}, {111} ist einem tafeligen hexagonalen Kristalle ähnlich. Die Mehrzahl der Kristalle sind Zwillinge nach {023}; die einzelnen Individuen durchwachsen sich gegenseitig und sind tafelig nach der Basis und nach der a-Axe verlängert. Die herrschenden Formen dabei sind {001}, {010} und {110} oder statt des letzteren seltener {111}; daneben werden außer den oben genannten Formen noch die Formen {221}, {992}, {091}, {0.1.20} und {1.1.34} genannt. Selten sind Zwillinge nach {021} oder solche nach beiden Gesetzen.

Wie erwähnt, schwanken die Messungen an den verschiedenen Produkten, was in der folgenden Tabelle durch die Mitteilung der extremsten Grenzwerte zum Ausdruck gebracht ist.

	Beobachtet:
(010) : (110)	= 59° 32′ — 60° 30′
(001) : (021)	= 62 8 — 63 15
(001) : (011)	= 43 10 — 44 10
(001) : (091)	= 83 17
(001) : (0.1.20)	= 2 42

	Beobachtet:
(001) : (111)	= 61° 48′ — 62° 55′
(001) : (112)	= 43 50 — 44 12
(001) : (221)	= 74 59
(001) : (992)	= 83 41
(001) : (1.1.34)	= 3 10
Winkel zw. d. Zwillingen n. {023}	= 64 5 — 66 30
Winkel zw. d. Zwillingen n. {021}	= 52 25 — 55 30

β-Pyrrhotin. Hexagonal.

$a : c : = 1 : 0,8632$ bis $1 : 0,8742$.

Die kurzprismatischen Kristalle zeigen gewöhnlich {10$\bar{1}$0} und {20$\bar{2}$1}; {0001} und die vizinalen Formen {16.0.$\overline{16}$.7} und {50$\bar{5}$1} fanden sich nur an einzelnen Kristallen. Die Kristalle sind meist Durchkreuzungszwillinge nach {10$\bar{1}$1}.

	Beobachtet:	Berechnet:
(20$\bar{2}$1) : (20$\bar{2}\bar{1}$)	= 52° 58′ — 53° 22′	—
Polarwinkel {16.0.$\overline{16}$.1}	= 66 18 — 66 25	66° 35′
„ {50$\bar{5}$1}	= 78 55	68 48
Winkel zw. d. Zwillingen	= 89 42 — 90 14	90° 7′ — 90° 34′

Die auffallende Ähnlichkeit der α- und β-Form sei noch besonders hervorgehoben durch die Mitteilung der Konstanten p_0:

p_0 (β-Pyrrhotin) = 0,9967 — 1,0100
p_0 (α-Pyrrhotin) = 0,9267 — 0,9927
p_0 (natürl. Pyrrhotin) = 0,941 — 1,1195 (nach verschiedenen Autoren).

***PbS* Bleiglanz.**

Strukturbestimmung von W. H. und W. L. Bragg (X-rays and crystal structure London 1915). Beide Atomarten bilden flächenzentrierte kubische Gitter [[0]]Γ''. Das Gitter der einen Atomart ist gegenüber dem der anderen Atomart um $\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}$, d. h. die halbe Länge der Würfeldiagonale, verschoben. So sind im Elementarwürfel die Punktlagen des einen Atomes gegeben durch: [[0 0 0]], [[$\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$ 0]], [[$\frac{1}{2}$ 0 $\frac{1}{2}$]], [[0 $\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$]], die des anderen durch: [[$\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$]], [[0 0 $\frac{1}{2}$]], [[0 $\frac{1}{2}$ 0]], [[$\frac{1}{2}$ 0 0]]. a = Kantenlänge des Elementarwürfels = 5,94 A.E. Kürzester Abstand $Pb \rightarrow S$ in Richtung der Würfelkanten $= \frac{1}{2} a = 2,97$ A.E. Jedes Atom ist in solchen Abständen in 6 aufeinander senkrecht stehenden Richtungen (parallel den Würfelkanten) von 6 Atomen der anderen Art umgeben. Die Schwerpunktsanordnung weist kubisch holoedrische Symmetrie auf. Es sind in $\mathfrak{O}_h^5$ die Symmetriebedingungen der Schwerpunktslagen gegeben durch O_h, in $\mathfrak{O}_h^4$ durch D_{3d}, vorausgesetzt, daß der Würfel mit $a = 5,94$ A.E. tatsächlich Elementarwürfel ist.

***CuS* Covellin.**

(E. Posnjak usw. loc. cit. bei Kupferglanz.) Spezifisches Gewicht von reinem natürlichen Covellin = 4,677—4,684 bei 25° bezogen auf H_2O von 4°. Künstlicher Covellin erwies sich als hexagonal, optisch + mit $\omega_{Li} < 1,0$, $\omega_{Na} = 1,45$, $\omega_{Tl} = 1,80$.

Cu_4AgS Cocinerit.

Ein Mineral von merkwürdiger Zusammensetzung von der Cocinera-Mine, Ramos, San Luis Potosi, Mexico. [J. Hough, Am. Journ. of Science (4), XLVIII (1919), S. 206.] Derb mit Dichte 6,14. Von metallischer, silbergrauer Farbe und bleigrauem Strich. Härte 2,5. Die Analyse ergab $Cu = 60,58\%$, $Ag = 27,54\%$, Fe ? Verunreinigung 1,55 %, $S = 9,65\%$.

ZnS Zinkblende.

Die Struktur wurde von W. H. und W. L. Bragg (Z. f. anorg. Chemie, **90**, 1915, S. 153—296 und loc. cit. bei Bleiglanz) bestimmt. Es bilden Zn und S jedes für sich flächenzentrierte Würfelgitter $[[0]]'''$, sie sind gegenseitig um $\frac{1}{4}\frac{1}{4}\frac{1}{4}$, also $\frac{1}{4}$ Würfeldiagonallänge, verschoben.

Bei Annahme des spezifischen Gewichtes von 4,06 wird a = Kantenlänge des Elementarwürfels mit $4\,Zn + 4\,S$ zu 5,41 A.E. Im kürzesten Abstand von 2,34 A.E. ist jedes Zn-Atom tetraedrisch von 4 S-Atomen, jedes S-Atom tetraedrisch von 4 Zn-Atomen umgeben. Die Struktur weist kubisch-hemimorphe (hexakis-tetraedrische) Symmetrie auf. Im Raumsystem $\mathfrak{T}_d^2$ entsprechen $[[0\,0\,0]]$, $[[\frac{1}{2}\,\frac{1}{2}\,0]]$, $[[\frac{1}{2}\,0\,\frac{1}{2}]]$, $[[0\,\frac{1}{2}\,\frac{1}{2}]]$ den einen Atomlagen, $[[\frac{1}{4}\,\frac{1}{4}\,\frac{1}{4}]]$, $[[\frac{3}{4}\,\frac{3}{4}\,\frac{1}{4}]]$, $[[\frac{3}{4}\,\frac{1}{4}\,\frac{3}{4}]]$, $[[\frac{1}{4}\,\frac{3}{4}\,\frac{3}{4}]]$ den anderen. Beide besitzen die Symmetriebedingung T_d. (Niggli, Geometrische Kristallographie des Diskontinuums, Leipzig 1919.) An eisenhaltiger Zinkblende erkannten Th. Liebisch und H. Rubens (Sitzungsber. Preuß. Akad. d. Wiss. 1919, S. 198—219 und 876—900) im Ultraroten ein Reflexionsmaximum bei $\lambda = 31,8\,\mu$. Die Dielektrizitätskonstante $D_{300\,\mu} = 8,3$.

Künstliche Translationen beschrieben A. Johnsen und K. Veit (Centralbl. f. Mineralogie 1918, S. 265—266). Sie entstanden nach dem Verfahren von Johnsen bei Pressungen mit dem Hauptdruck bis zu 5000 Atmosphären.

Translationsebene $T = (111)$, danach Absonderung.

Translationsrichtung $t = ?\ [11\bar{2}]$.

Optische Untersuchungen und Dichtebestimmungen an Zinkblenden nahmen E. T. Allen, J. L. Crenshaw und H. E. Merwin [Z. f. anorg. Chemie **79** (1913), S. 125—189] vor. Sie benutzten hierzu I. künstliche Zinkblende, II. von Sonora, III. von Guipuzcoa (Spanien), IV. Queensland, V. Breitenbrunn in Sachsen.

	FeS-Gehalt	Brechungsindizes					Spez. Gewicht
		Li	*Na*	*Tl*	$\lambda = 486$	$\lambda = 434$	
I	—	2,340 ± 0,005	—	—	—	—	—
II	0,2 %	2,340	2,3688 ± 0,001	2,3990 ± 0,002	2,436	2,493	4,090
III	8,6 %	2,36	2,40	—	—	—	4,030
IV	17,0 %	2,38	2,43	—	—	—	3,98
V	28,2 %	2,395	2,47	—	—	—	3,935

Die künstlichen Kristalle aus $NaCl$-Schmelzen waren Kombinationen von Rhombendodekeader und Tetraeder. Über Lumineszenz siehe E. Tiede und F. Büscher (Ber. Deutsch. Chem. Gesellschaft 1920, S. 2206—2214). Über natürliche Ätzfiguren siehe Sh. Ichikawa [Am. Journ. of Science (4), XLVIII, 1919, S. 124—131].

***ZnS* Wurtzit.**

Die Struktur ist vermutlich ähnlich der von *ZnO*. Die physikalisch-chemischen Beziehungen zu Zinkblende haben Allen usw. (loc. cit. bei Zinkblende) untersucht.

Zinkblende und Wurtzit sind enantiotrop. Der Umwandlungspunkt wurde mit einiger Genauigkeit durch längeres Erhitzen auf eine bestimmte Temperatur unter gleichzeitiger mikroskopischer Prüfung ermittelt; Zinkblende ist danach bis 1020° ± 5° die stabile Form. Die Umwandlung selbst erfolgt ohne größere Wärmetönung; außerdem geht Wurtzit nur langsam in Zinkblende über, so daß man diesen selbst ohne Umwandlung auf Zimmertemperatur abkühlen kann.

Eine Beimengung von Ferrosulfid erniedrigt den Umwandlungspunkt sehr stark; eine Zinkblende mit 28,2% *FeS* ist bereits bei 880° vollständig umgewandelt.

Auf trockenem Wege kann man gut kristallisierten Wurtzit durch Sublimation bei 1200—1300° erhalten. Rhombendodekaeder von Zinkblende erhält man etwas über 800° durch Kristallisation aus geschmolzenem Natriumchlorid, etwas größere dodekaedrische oder tetraedrische Kristalle bei etwa 350° aus geschmolzenem Kaliumpolysulfid.

Für die synthetische Darstellung dieser und anderer Sulfide aus wässerigen Lösungen gilt die Regel: Die stabilen Formen werden immer erhalten durch Kristallisation aus alkalischen Lösungen; die instabilen Formen (Wurtzit, Metacinnabarit, Markasit) entstehen nur aus sauren Lösungen, welche die stabilen Formen nur unter gewissen Bedingungen liefern.

Das spez. Gewicht von Wurtzit ist 4,087

$$\omega_{Na} = 2{,}356,\ \varepsilon_{Na} = 2{,}378$$
$$\omega_{Li} = 2{,}330,\ \varepsilon_{Li} = 2{,}350.$$

***CdS* Greenockit.**

Die Struktur ist vermutlich ähnlich der von *ZnO*.

Schöne Kristalle erhielten E. T. Allen, J. L. Crenshaw und H. E. Merwin (loc. cit. bei Zinkblende) durch Erhitzen von *Cd* in Schwefelwasserstoff $\{10\bar{1}0\}$, $\{0001\}$, $\{10\bar{1}1\}$, $\{20\bar{2}1\}$, $\{40\bar{4}1\}$, $\{20\bar{2}3\}$. Mikroskopische Prismen bildeten sich hydrothermal aus sauren oder alkalischen Lösungen. Dichte = 4,820.

Zwillinge nach $(10\bar{1}1)$ und $(20\bar{2}3)$. Die Kristalle sind optisch einachsig, positiv für rot bis blaugrün, negativ von blaugrün bis blau. »Isotropie« für 523 $\mu\mu$.

$\varepsilon_{Na} = 2{,}529$, $\omega_{Na} = 2{,}506$; $\varepsilon_{Li} = 2{,}456$, $\omega_{Li} = 2{,}431$.

$\varepsilon - \omega = 0{,}021$ für *Na*-Licht, $= 0{,}025$ für *Li*-Licht. Alle Bestimmungen auf ± 0,003.

***HgS* Zinnober und Metacinnabarit und neue hexagonale Modifikation.**

Von den gleichen Autoren wurden drei Modifikationen von *HgS* konstatiert, wovon Zinnober bis zum Sublimationspunkt von 580° die einzig stabile zu sein scheint. Zinnober entsteht aus alkalischen Lösungen hydrothermal. Es hat das spezifische Gewicht von 8,176 bei 25°. Seine Lichtabsorption steigt deutlich mit steigender Temperatur. Schwarzer Metacinnabarit mit dem spezifischen Gewicht von 7,60 kann aus verdünnten sauren Lösungen von Merkurisalzen durch Natriumthiosulfat gefällt werden. Die scharlachrote neue Modifikation kristallisiert hexagonal. Spezifisches Gewicht bei 25° = 7,20. $\omega_{Li} = 2{,}59$;

$\varepsilon_{Li} = 2{,}8\dot{3}$. Sie bildet sich aus konzentrierten neutralen Lösungen von Merkurisalzen in ähnlicher Weise. Ob Metacinnabarit kubisch ist, konnte nicht sicher nachgewiesen werden.

As_2S_2 Realgar.

Schöne kombinationsreiche Kristalle beschrieben in den Beiträgen z. Krist. u. Min. 1918 V. Goldschmidt und Fr. Büchler (von Joachimstal, Böhmen), und R. Pilz, R. Schröder und T. Thost (von Binnental, Wallis, von Felsöbanya und aus China).

Allen 4 Vorkommnissen gemeinsam sind die Formen: $\{001\}$, $\{010\}$, $\{210\}$, $\{110\}$, $\{120\}$, $\{\bar{1}11\}$.

Joachimstal, Binnental und Felsöbanya weisen außerdem gemeinsam die Formen $\{100\}$, $\{031\}$, $\{\bar{2}01\}$, $\{\bar{1}31\}$ auf.

Nur Binnental, Felsöbanya, China gemeinsam sind $\{230\}$, $\{130\}$, $\{150\}$, $\{\bar{1}21\}$. Am Binnentaler Realgar und an dem aus China wurde gleichzeitig $\{250\}$ nachgewiesen. $\{\bar{2}12\}$ ist sowohl im Felsöbanya- als im China-Realgar vorhanden. Binnental und Felsöbanya gemeinsam sind $\{011\}$, $\{021\}$, $\{\bar{1}01\}$, $\{111\}$, $\{\bar{2}21\}$, $\{\bar{2}11\}$, $\{350\}$.

Außerdem wurden bestimmt:

Binnental: $\{310\}$, $\{320\}$, $\{340\}$, $\{370\}$, $\{140\}$, $\{\bar{1}12\}$, $\{\bar{2}32\}$, $\{\bar{1}41\}$, $\{\bar{3}11\}$, $\{\bar{2}31\}$ und als überhaupt für Realgar neue Formen: $\{450\}$, $\{270\}$, $\{160\}$, $\{121\}$, $\{131\}$, $\{\bar{3}43\}$, $\{\bar{3}22\}$, $\{\bar{5}13\}$, $\{\bar{3}12\}$, $\{\bar{7}35\}$, $\{\bar{4}23\}$. Elementbestimmung: p_0, q_0, $\mu = 0{,}6743$, $0{,}448$, $66^\circ 15'$.

Felsöbanya: $\{\bar{1}81\}$, $\{\bar{3}21\}$ und neu: $\{081\}$.

Elementbestimmung: p_0, q_0, $\mu = 0{,}6739$, $0{,}444$, $66^\circ 15'$.

Der China-Realgar zeigte als neue Formen: $\{\bar{6}01\}$, $\{\bar{1}51\}$, $\{\bar{6}21\}$, $\{\bar{7}21\}$, $\{\bar{1}0.2.1\}$.

FeS_2 Pyrit.

Strukturbestimmung von Bragg (loc. cit. bei Zinkblende) und P. P. Ewald und W. Friedrich [Annalen der Phys. (4) **44**, 1914, S. 1183—1196]. Fassen wir zunächst zwei Schwefelatome zusammen und geben wir die Lage des Schwerpunktes dieses Komplexes S_2 an. Dann läßt sich die Struktur beschreiben als aufgebaut aus zwei kubischen, flächenzentrierten Gittern $[[0]]'''$. Dem einen gehören die Schwerpunkte von Fe, dem anderen die Schwerpunkte von S_2 an. Gegenseitig sind sie um die halbe Länge der Würfeldiagonale verschoben. Geben wir Fe die Koordinaten $[[0\ 0\ 0]]$, $[[\frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\ 0]]$, $[[0\ \frac{1}{2}\ \frac{1}{2}]]$, $[[\frac{1}{2}\ 0\ \frac{1}{2}]]$, so liegen die Schwerpunkte von S_2 auf $[[\frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\ \frac{1}{2}]]$, $[[0\ 0\ \frac{1}{2}]]$, $[[\frac{1}{2}\ 0\ 0]]$, $[[0\ \frac{1}{2}\ 0]]$. Die Schwerpunkte der einzelnen Schwefelatome liegen auf den trigonalen Drehungsachsen, die in jeweilen nur einer Richtung durch einen Schwerpunkt von S_2 gehen. Am besten beschreiben wir die Struktur weiterhin unter Angabe des Raumsystemes, dem sie bei genügend hoher Atomsymmetrie angehören kann. Das Raumsystem ist $\mathfrak{T}_h^6$. In der Nigglischen Bezeichnung hat Fe seinen Sitz in $[[0\ 0\ 0]]$, $[[\frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\ 0]]$, $[[0\ \frac{1}{2}\ \frac{1}{2}]]$, $[[\frac{1}{2}\ 0\ \frac{1}{2}]]$. Symmetriebedingung C_{3i}. Die Koordinaten der Schwefelatome lauten: $[[\frac{1}{2}-x,\ \frac{1}{2}-x,\ \frac{1}{2}-x]]$, $[[\frac{1}{2}+x,\ \frac{1}{2}+x,\ \frac{1}{2}+x]]$, $[[x,\ \frac{1}{2}-x,\ 1-x]]$, $[[x,\ 1-x,\ \frac{1}{2}+x]]$, $[[\frac{1}{2}-x,\ 1-x,\ x]]$, $[[\frac{1}{2}+x,\ x,\ 1-x]]$, $[[1-x,\ x,\ \frac{1}{2}-x]]$, $[[1-x,\ \frac{1}{2}+x,\ x]]$. Symmetriebedingung $= C_3$. Es ist nach Ewald x mit ziemlicher Annäherung $= \frac{11}{100}$, genauer vielleicht liegt es zwischen $\frac{111}{1000}$ und $\frac{113}{1000}$. Bezogen auf das spezifische Gewicht 5,027 ergibt

sich a = Kantenlänge des Elementarwürfels zu 5,40 A.E. Der Abstand zweier nächsten Fe-Atome (in Richtung [110]) ist dann gleich 3,82 A.E. Die Entfernung zweier S-Atome eines S_2-Komplexes voneinander, in Richtung der trigonalen Achsen [111], beträgt 2,06 A.E., während die Entfernung der S_2-Komplexschwerpunkte vom Fe-Schwerpunkt 2,70 A.E. in Richtung der Kanten [001] ist. Denken wir uns die Struktur von Ullmannit usw. ähnlich, so resultiert, sobald an Stelle von S_2 ein Komplex [SbS] oder [AsS] tritt, tetartoedrische Symmetrie (siehe diese Zeitschrift Bd. 56, 1921, S. 105).

Über den Ausdehnungskoeffizienten α von Pyrit orientiert folgende Zusammenstellung nach Messungen von S. Valentiner und J. Wallot [Ann. d. Phys. (4) **46** (1915), S. 837—867]:

Temperaturintervalle in C°	$\alpha\, 10^8$	
— 25,2 bis + 18,5	843	
— 46,2 bis — 25,2	773	
— 70,5 bis — 46,2	709	
— 131,9 bis — 104,3	516	
— 154,9 bis — 131,9	392	Messungen mittels Fizeau-Pulfrich-Dilatometer.
— 175,2 bis — 154,9	295	

MnS_2 Hauerit.

Die von Bragg und Ewald (loc. cit. bei Pyrit) untersuchte Struktur entspricht der von Pyrit. Gleiches Raumsystem und gleiche allgemeine Punktlage. x für S ist mit ziemlicher Genauigkeit $= \frac{1}{10}$. Aus dem spezifischen Gewicht 3,45 berechnet sich a = 6,11 A.E. Die Entfernung zweier S-Atome eines zusammengehörigen Komplexes wird 2,10 A.E. Der Komplexschwerpunkt ist vom Mn-Schwerpunkt um 3,06 A.E. entfernt. Längs [110] haben die Mn-Atome Abstände von 4,32 A.E. voneinander.

$(Co, Ni, Fe)S_2$? Kobaltnickelpyrit.

Das Mineral (M. Henglein, Centralbl. für Mineralogie usw. 1914, S. 129 bis 134, W. Vernadsky, ebenda, S. 494—496) stammt aus der Grube Viktoria bei Müsen, wo es als jüngste Bildung mit Kupferkies und (seltener) tafeligem Baryt auf Pyrit vorkommt. Dichte = 4,716 ± 0,028. Farbe: stahlgrau; angelaufene Kristalle mit Stich ins Rotbraune. Strich = grauschwarz. Härte 5—5½. Bruch muschelig, doch deutliche Spaltbarkeit nach (100). Pyritformen und Pyritsymmetrie mit {023} herrschend {100} und {111} untergeordnet. Vielleicht der größte Teil oder alles Fe als Pyrit beigemengt. Vernadsky möchte Kobaltnickelpyrit nur solche Glieder der Pyritreihe nennen, denen ein geringer Co- und Ni-Gehalt zukommt.

$(Cu, Ni, Co, Fe)S_2$ Villamaninit.

Ein eigentümliches Sulfid beschrieben W. R. Schoeller und A. R. Powell [Min. Mag. 19 (1920), S. 14). Es kommt im Dolomit vom Cármenes-Distrikt der Provinz Leon (Spanien) in der Nähe von Villamanín vor und ist kubisch mit {100} und {111}. Dichte = 4,5 bis 4,4. Farbe: eisenschwarz. Härte 4,5. Es enthält etwa 19% Cu, 18% Ni, 7% Co, 4% Fe, 50% S und 1,5% Se. Allgemeine Zusammensetzung RS_2, also vielleicht zur Pyritgruppe gehörig.

FeS_2 Markasit.

Aus sauren Lösungen hydrothermal dargestellter Markasit (E. T. Allen, J. L. Crenshaw, J. Johnston und E. S. Larsen, Zeitschr. f. anorg. Chemie 76 [1912], S. 201—273) zeigte die Formen {110}, {011}, {101}, {111}, {772}. Die Polarwinkel waren folgende: (011) = 50° 27′, (101) = 57° 48′, {111} = 63° 29′, {772} = 81° 48′; daraus $a:b:c = 0{,}7646:1:1{,}2176$. Zwillinge nach {110}.

Eisendisulfide konnten auf nassem Wege mehrfach synthetisch hergestellt werden. Eine Lösung von Ferrosulfat mit etwas Schwefelsäure- und Schwefelzusatz liefert mit Schwefelwasserstoff bei 200° vorwiegend Markasit. Bei der Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Ferrisalzlösung entsteht nun ein ähnliches Gemisch. Eine größere Versuchsreihe bezieht sich darum auf die Synthese der Eisensulfide aus SH_2 + Ferrisalzlösung, welche zunächst verschiedene Zwischenprodukte liefert. Bei all diesen Versuchen konnten Markasit und daneben Pyrit im Bereich von 100—200° als Bildungsprodukte ermittelt werden. Das Mengenverhältnis beider Mineralien ist zunächst durch den Gehalt an freier Schwefelsäure bestimmt. Bei steigendem Gehalt an SO_4H_2 nimmt die Pyritmenge ab; Markasit ist darum in der Hauptsache das Produkt saurer Lösungen. Von weiterem Einfluß ist die Temperatur. Der Anteil des Pyrit wird mit steigender Temperatur größer; bei 100° jedoch lieferte eine Lösung mit 1,18 % freier Säure bereits reinen Markasit. Eine weitere Bildungsbedingung für das letztere Mineral ist darum eine relativ niedrige Temperatur.

Einige Umwandlungsversuche bilden die Grundlage für die Auffassung, daß Markasit und Pyrit im Verhältnis der Monotropie stehen, wobei Pyrit die stabile Form ist. Aus dem Vergleich der Erhitzungskurven wird sogar noch abgeleitet, daß die Umwandlung von Markasit in Pyrit, welche erst bei 400°—600° eine nennenswerte Geschwindigkeit erreicht, von einer deutlichen Wärmeentwicklung begleitet ist.

Bei allen diesen Versuchen konnten die entstandenen Produkte mit Hilfe ihrer physikalischen Eigenschaften, z. T. sogar mit Hilfe der Kristallform mit den natürlichen Mineralien identifiziert werden. Das meist benutzte Unterscheidungsmittel war aber ein chemisches, darauf beruhend, daß Markasit und Pyrit verschieden rasch durch Ferrisalz zu Ferrosulfat und Schwefelsäure oxydiert werden. Die »Oxydationszahl« ist für Pyrit größer als für Markasit und wurde hauptsächlich zur Erkennung des entstandenen Bisulfides und zum Nachweis der Umwandlung von Markasit in Pyrit benutzt.

Sb_2S_3 Antimonit oder Grauspießglanz.

An Antimonit aus Japan bestimmte G. Aminoff (Arkiv för Kemi, Mineralogi o Geologi, Bd. 7, Nr. 17 [1919]) folgende neuen oder seltenen Formen: {115}, {2.2.11}, {180}.

Winkelwerte:

$(\bar{1}01):(\bar{1}15)$	= 35° 38′
$(\bar{1}15):(\bar{1}11)$	= 39 11
$(\bar{1}15):(2.\bar{2}.11)$	= 30 59
$(2.2.11):(111)$	= 40 38
$(2.2.11):(101)$	= 36 19
$(2.\bar{2}.11):(1\bar{1}1)$	= 40 28
$(2.2.11):(103)$	= 13 13

Halogenide, Cyanide und Azide.

Monohalogenide und Dihalogenide.

Die Strukturen von *LiF*, *NaF*, *NaCl*, *KCl* und *KBr* sind teils durch Bragg (loc. cit. bei Zinkblende), teils durch P. Debye [Phys. Zeitschrift 19 (1918), S. 474—483] direkt bestimmt worden. Mit großer Wahrscheinlichkeit darf angenommen werden, daß die übrigen Halogenide von *Li*, *Na*, *K*, *Rb*, *Cs* und auch die von *Tl* gleichgebaut sind. Die Untersuchungen führen zu der Annahme, daß (Debye) die Struktur eine ionenartige ist. Sowohl die positiven wie die negativen Ionen bilden kubisch flächenzentrierte Gitter [[0]]''', mit der gegenseitigen Verschiebung $\frac{1}{2}\,\frac{1}{2}\,\frac{1}{2}$. Struktur also analog der von *PbS*. Die Schwerpunktsanordnung besitzt kubisch holoedrische Symmetrie, soweit die Röntgenuntersuchungen eine Bestimmung zulassen. Diskussionen über das Zustandekommen einer niedrigeren Symmetrie, wie sie bei einzelnen Verbindungen durch Ätzuntersuchungen wahrscheinlich gemacht worden ist, bei R. Groß (Centralbl. f. Mineralogie 1918, S. 1—19) und P. Niggli (Geometrische Kristallographie des Diskontinuums, Leipzig 1916)[1].

Neuere Untersuchungen über Ätzfiguren an Steinsalz stammen von v. Rosický (Sborník Klubu přírodovědeckého, Prag 1914, böhmisch).

Einzelne Lösungsmittel geben darnach asymmetrische Ätzfiguren, und die Möglichkeit muß in Betracht gezogen werden, daß auch Steinsalz nicht holoedrische Symmetrie besitzt.

Eine Zusammenstellung der Raumgitterkonstanten und Ionenabstände vermittelt folgende Tabelle (siehe auch F. Rinne, Centralbl. f. Mineralogie usw. 1919, S. 161—172):

	Z für R^+	Z für Hl^-	a in A.E.	Kürzester Abstand $R^+ \rightarrow Hl^-$	Spezifisches Gewicht
LiF	2	10	4,02	2,01	2,601
LiCl		18	5,11	2,56	2,068
LiBr		36	5,47	2,73	3,466
LiJ		54	5,99	2,99	4,063
NaF	10	10	4,63	2,32	2,766
NaCl		18	5,62	2,81	2,161
NaBr		36	5,95	2,98	3,203
NaJ		54	6,45	3,26	3,665
KF	18	10	5,35	2,68	2,481
KCl		18	6,26	3,13	1,987
KBr		36	6,57	3,28	2,749
KJ		54	7,04	3,52	3,123

1) Eine andere, bei Groß diskutierte Erklärung gaben A. Smits und Scheffer in Akad. van Wentench. Amsterdam. Proceedings 19, S. 432.

	Z für $R^{+\prime}$	Z für Hl^-	*a* in A.E.	Kürzester Abstand $R^+ \rightarrow Hl^-$	Spezifisches Gewicht
RbF	36	10	—	—	—
RbCl		18	6,57	3,28	2,798
RbBr		36	6,87	3,43	3,349
RbJ		54	7,32	3,66	3,550
CsF	54	10	—	—	—
CsCl		18	6,53	3,26	3,974
CsBr		36	6,80	3,40	4,433
CsJ		54	7,29	3,64	4,509
TlCl	80	18	6,07	3,04	7,02
TlBr		36	6,33	3,17	7,34

Die spezifischen Gewichte sind neuerdings von P. Baxter und C. Clayton Wallace [Journal Am. Chem. Soc. 38 (1916), S. 259—266] für eine Reihe von diesen Substanzen neu bestimmt worden (Schwebemethode). Die Untersuchungen haben folgende Werte ergeben:

Verbindung	Spezifisches Gewicht bei				Kubischer Ausdehnungskoeffizient		
	0°	25°	50,04°	70,19°	0—25°	25—50°	50—70°
NaCl	2,168	2,161	2,156	2,153	0,000125	0,000106	0,000074
NaBr	3,213	3,203	3,194	—	0,000122	0,000119	—
NaJ	3,677	3,665	3,653	—	0,000135	0,000136	—
KCl	1,992	1,987	1,981	1,978	0,000084	0,000117	0,00083
KBr	2,756	2,749	2,740	—	0,000112	0,000125	—
KJ	3,133	3,123	3,114	—	0,000122	0,000114	—
RbCl	2,806	2,798	2,792	—	0,000111	0,000082	—
RbBr	3,358	3,349	3,340	—	0,000113	0,000101	—
RbJ	3,560	3,550	3,542	—	0,000112	0,000092	—
CsCl	3,988	3,974	3,961	3,952	0,000137	0,000136	0,000109
CsBr	4,449	4,433	4,418	—	0,000141	0,000137	—
CsJ	4,525	4,509	4,493	—	0,000146	0,000146	—

Nach Liebisch und Rubens (loc. cit. bei Zinkblende) sind die Dielektrizitätskonstanten für $\lambda = 300\ \mu$ folgende:

NaCl	*KCl*	*KBr*	*KJ*	*TlJ* (? rh.)	*TlCl*	*TlBr*
6,1	4,8	5,1	5,4	35	50	61

Folgende Brechungsindizes hat E. Marbach (Beitrag zur Kenntnis der optischen Verhältnisse von Flußspat, Steinsalz, Sylvin, Kalkspat, Aragonit und Borazit. Diss. Leipzig 1913) bestimmt (Prismenmethode):

λ	Steinsalz *NaCl*					Sylvin *KCl*			
	T					*T*			
	14°	102°	177°	320°	425°	22°	140°	252°	320°
471,3	1,5551	1,5518	1,5487	1,5419	1,5351!	1,4992	1,4948	1,4894	1,4865
501,6	1,5515	1,5481	1,5450	1,5374	1,5316	1,4958	1,4916	1,4862	1,4830
587,6	1,5446	1,5409	1,5372	1,5301	1,5246	1,4901	1,4855	1,4798	1,4762
706,5	1,5390	1,5352	1,5319	1,5245	1,5185	1,4848	1,4806	1,4748	1,4717

Die Kompressibilität von Steinsalz (L. H. Adams, E. D. Williamson, J. Johnston, Journal Am. Chem. Soc. 1919, vol. XLI, S. 39) berechnet sich zwischen 0 und 10 000 Atmosphären aus der Formel $\Delta v = a + b(P - P_0) + c(P - P_0)^2$, worin $b \cdot 10^6 = 4{,}006$ und $c \cdot 10^{11} = 2{,}95$. Es ist die Kompressibilität k per megabar · 10^6 bei 0 Atmosphären 4,12, bei 10 000 Atmosphären 3,53.

Nach einer empfindlichen Methode bestimmte R. Nacken (Sitzungsber. Berl. Akad. 1918, S. 192—200) die Brechungsindizes von Mischkristallen *NaCl—KCl*. Er erhielt:

Gewichts-prozente *NaCl*	n_D	Gewichts-prozente *NaCl*	n_D
100	1,5443	40	1,5093
90	1,5382	30	1,5048
80	1,5316	20	1,5000
70	1,5258	10	1,4955
60	1,5205	0	1,4903
50	1,5145		

Weitere Versuche des gleichen Autors zeigten, daß stabil nur oberhalb 495° kontinuierliche Mischkristalle möglich sind. Bei 495° werden bereits Mischkristalle von 65 Mol.% *NaCl* unbeständig. Mit sinkender Temperatur wird die Mischungslücke größer. Bei 400° erstreckt sie sich schon über einen Bereich von 75 Mol.%, so daß bei 300° nur Mischkristalle von *KCl* mit geringem *NaCl*-Gehalt beständig sind.. Die Entmischungskurve ist in der Arbeit gezeichnet.

Neuere Schmelzpunktsbestimmungen liegen von folgenden Salzen vor (Arbeiten aus dem Laboratorium von Th. Liebisch, loc. cit. bei Zinkblende, 1914, S. 192—212 und C. Tubandt, S. Eggert, Z. f. anorg. Chemie **110** [1920], S. 196—236):

AgBr	422°	*AgJ*	552°	*NaBr*	742°
CuCl	425°	*LiBr*	552°	*KCl*	774°, 775°, 777°
TlCl	435°	*LiCl*	610°, 607°	*NaCl*	798°, 800°, 802°
AgCl	455°, 457°, 460°	*KBr*	730°		

Über die **Silbersalze** existieren folgende neueren Angaben (Liebisch und Rubens loc. cit. bei Zinkblende).

Dielektrizitätskonstante für $\lambda = 300$, für $AgCl = 12{,}6$, für $AgBr = 15{,}7$.

Unter den **Ammoniumsalzen** weist nach L. Vegard (Phil. Mag. **33**, 1917, S. 395—427) NH_4J ähnliche Struktur auf wie *NaCl*. Die Schwerpunkte von N und J bilden Gitter $[[0]]'''$ um $\frac{1}{2}$-Würfeldiagonale gegeneinander verschoben. Die Lage der H-Atome konnte nicht festgestellt werden. Die Kantenlänge a des vermutlichen Elementarwürfels mit 4 Molekülen NH_4J ist 7,2 A.E.

Sind alle N unter sich und alle J unter sich einander gleichwertig, so gibt es bei dieser Elementarparallelepipedwahl keine kubisch holoedrischen oder kubisch enantiomorphen Raumsysteme, die eine einsinnige Zuordnung von 4 gleichwertigen H-Atomen zu je einem N-Atom ermöglichten. In den Raumsystemen $\mathfrak{T}^2$ (tetartoedrisch) und $\mathfrak{T}_d^2$ (hemimorph) können jedoch die H-Atome tetraedrisch um N angeordnet sein, ohne die Symmetrie zu stören. Vegard untersuchte in der gleichen Arbeit die Struktur des tetragonalen Substitutionsproduktes $\boldsymbol{N(CH_3)_4J}$.

Es ist das die am kompliziertesten zusammengesetzte Substanz, die bis jetzt röntgenometrisch erforscht worden ist. Den scharfsinnigen Überlegungen von Vegard gelang es, den Schwierigkeiten Herr zu werden. Wir beschreiben die Struktur am besten im Hinblick auf das Raumsystem $\mathfrak{D}_{4h}{}^7$, dem sie nach den Vegardschen Befunden, wenigstens hinsichtlich der Schwerpunktslagen der Atome, angehört. Nullpunktswahl gemäß der Nigglischen Darstellung. [1])

Das tetragonale Elementarparallelepiped normaler Aufstellung enthält zwei Moleküle $N(CH_3)_4J$. N, J und C besitzen folgende Koordinaten:

$$
\begin{aligned}
N &= [[0, \tfrac{1}{2}, \tfrac{1}{2}-p]], \quad [[\tfrac{1}{2}, 0, \tfrac{1}{2}+p]],\\
J &= [[0, \tfrac{1}{2}, p]], \quad [[\tfrac{1}{2}, 0, \bar{p}]],\\
C &= [[m, 0, \tfrac{1}{2}+q]], \quad [[\tfrac{1}{2}, \bar{m}+\tfrac{1}{2}, \tfrac{1}{2}+q]], \quad [[\bar{m}, 0, \tfrac{1}{2}+q]], \quad [[\tfrac{1}{2}, m+\tfrac{1}{2}, \tfrac{1}{2}+q]],\\
&\quad\; [[m+\tfrac{1}{2}, \tfrac{1}{2}, \tfrac{1}{2}-q]], \quad [[0, \bar{m}, \tfrac{1}{2}-q]], \quad [[\tfrac{1}{2}-m, \tfrac{1}{2}, \tfrac{1}{2}-q]], \quad [[0, m, \tfrac{1}{2}-q]].
\end{aligned}
$$

Dabei ist für die z-Koordinate von C statt $p_1 = \frac{1}{2} + q$ geschrieben worden, weil die Rechnung ergibt, daß q dann ein relativ kleiner Bruch ist.

Es liegen somit die N- und J-Ionen auf den tetragonalen Drehungsachsen $[001]_{0\frac{1}{2}}$ und $[001]_{\frac{1}{2}0}$, die C-Atome sind bisphenoidisch um die Punkte $[[00\tfrac{1}{2}]]$ und $[[\tfrac{1}{2}, \tfrac{1}{2}, \tfrac{1}{2}]]$ angeordnet und Spiegelebenen zugehörig. Legt man den Nullpunkt in ein Jodatom, so hat das andere J-Atom die Koordinaten $[[\tfrac{1}{2}, \tfrac{1}{2}, 2p]]$, die N-Atome besitzen dann die Koordinaten $[[\tfrac{1}{2}, \tfrac{1}{2}, \tfrac{1}{2}]]$ und $[[0, 0, \tfrac{1}{2} + 2p]]$. Die H-Atome gruppiert Vegard folgendermaßen um die C-Atome. Jedes C-Atom der Bisphenoidecken ist Spitze einer dreiseitigen Pyramide, an deren Grundseitenecken die H-Atome sitzen. Die Seitenkanten der Pyramide sind die Verlängerung der Bisphenoidkanten des C_4-Komplexes.

p für J und (an sich davon unabhängig) für N wurde in sehr schöner Übereinstimmung mit den gemessenen Intensitäten gefunden zu 0,096.

q für die C-Atome ist ebenfalls gleich diesem Wert, und m gleich oder sehr wenig davon verschieden. Da die a-Kantenlängen des tetragonalen Elementarparallelepipedes = 7,88 A.E., die c-Kantenlänge 5,69 A.E. ist, ergibt sich:

Kürzester Abstand $N \rightarrow J = c\,(\tfrac{1}{2} - 2p) = 1{,}76$ A.E.

Kantenlänge des fast tetraedrischen Bisphenoides der C-Atome $= 2am =$ 1,53 A.E.

Entfernung der H-Atome vom zugehörigen C-Atom = 0,77 A.E.

Die Anordnung von J, N und C zeigt Fig. 2 (nach Vegard).

Die so gefundene Struktur des Tetramethylammoniumjodides vermag einige kristallographische und chemische Eigenschaften der Verbindung gut zu erklären; mit anderen, wie beispielsweise der vollkommenen Spaltbarkeit nach $\{100\}$ und $\{001\}$, steht sie in offenbarem Widerspruch. Auch hätte man hier im Gegensatz zu NH_4J deutlich molekulare Bindung, was vom chemischen Standpunkte aus ganz unwahrscheinlich ist. Die Distanzen N—J und N—C sind wenig wahr-

---

1) Also nicht entsprechend der Figur 2 auf S. 215.

scheinlich. Der Referent hat daher versucht festzustellen, ob die Lösung eindeutig ist.

Für das Reflexionsvermögen stellte Vegard folgende Ordnungszahlen in Rechnung: $J = 53$, $N = 7$, $C = 6$, $H = 1$. Es ist dabei auf allfällige Ionenstruktur keine Rücksicht genommen, die Korrektur wäre auch unerheblich. Ohne weiteres ist klar, daß der Hauptanteil am Verhalten Röntgenstrahlen gegenüber dem J-Gitter zukommt. Untersucht wurden nach den Braggschen Methoden die Intensitäten der Reflexion für 1.—4. Ordnung von (100), (110), (001), (101), (111). Die Spektren von (100) und (111) wurden von Flächen erhalten, alle übrigen von Ecken.

Charakteristisch ist folgender Verlauf der Intensitätsverhältnisse:

Für (100) ziemlich normal, erste Ordnung etwas stärker; für 110 zweite und dritte Ordnung stark; für (001) dritte Ordnung sehr schwach oder fehlend, vierte Ordnung sehr stark; für (101) erste Ordnung stark, dritte Ordnung stark, zweite Ordnung sehr schwach; für (111) erste Ordnung sehr stark, dritte schwach:

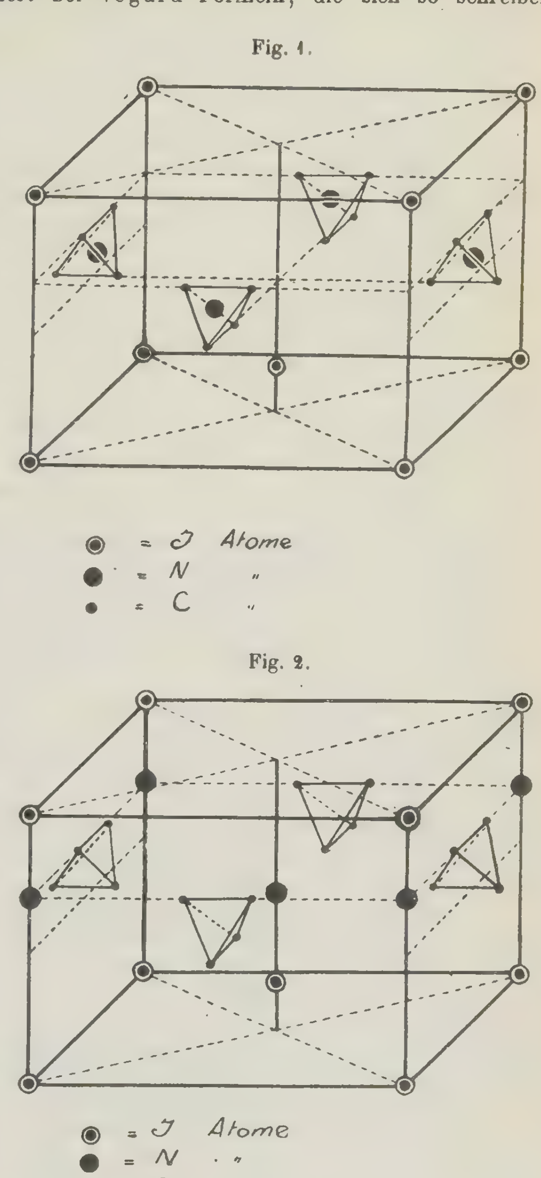
Ausrechnungen zeigen sehr bald, daß die Lösung insofern eindeutig ist, als dem J kein wesentlich anderes Gitter zukommen kann, und daß die in einiger Höhe (siehe Fig. 2) befindliche Schicht von $N(CH_4)_3$ ungefähr die angegebene Lage haben muß. Aber es ist möglich, daß N mit seiner kleinen Ordnungszahl anderswo in dieser Schicht, beispielsweise in den Zentren der Kohlenstoffbisphenoide liegt, die natürlich ihre Dimensionen etwas verändern müßten. Eine solche Verschiebung würde aber die Unstimmigkeiten sofort verschwinden lassen. Die Struktur wäre nun eine ionenartige, die kurzen, kaum denkbaren Abstände $N \rightarrow J$ wären verschwunden, (100) und (001) müßten Hauptspaltflächen sein.

Systematisch ergibt sich folgendes. Die Röntgenperioden $\left((100) = \frac{R}{2}\right.$, alle anderen $\left.= R\right)$ lassen nach den Bestimmungstabellen des Referenten nur die Raumsysteme $\mathfrak{D}_{4h}^{3}$, $\mathfrak{D}_{4h}^{5}$, $\mathfrak{D}_{4h}^{7}$ der tetragonal holoedrischen Klasse zu. Zweizählige Punktlagen mit einem Freiheitsgrad besitzt nur $\mathfrak{D}_{4h}^{7}$, diese Punktlagen sind aber für J notwendig, weil nur in solchem Falle der Hauptverlauf der Intensitäten richtig wiedergegeben werden kann. Die Raumsystemsbestimmung von Vegard ist somit wohl eindeutig richtig.

Nun fährt aber Vegard folgendermaßen fort: »Um die tetragonale Symmetrie zu bewahren, müssen die N-Gitter so hineingestellt werden, daß sie durch Translation nach der c-Achse mit dem J-Gitter zur Deckung kommen«.

Dabei ist übersehen worden, daß das gleiche Raumsystem noch zweizählige Punktlagen der Symmetriebedingung V_d besitzt, die in anderem Verhältnis zu den J-Punkten stehen. Nehmen wir wiederum den Nullpunkt an, wie ihn der Referent in seiner »Kristallographie des Diskontinuums« vorgeschlagen hat, und wie er bei der Darstellung des Vegardschen Ergebnisses angenommen wurde, so erhalten diese Punkte die Koordinaten $[0\,0\,0]$, $[\frac{1}{2}\,\frac{1}{2}\,0]$, oder $[0\,0\,\frac{1}{2}]]$, $[[\frac{1}{2}\,\frac{1}{2}\,\frac{1}{2}]]$. Die letzteren zwei Punkte sind aber nichts anderes als die Mittelpunkte der C-Bisphenoide von Vegard. Stellen wir die neuen Formeln für die Amplituden der Röntgeninterferenz auf, so finden wir folgendes. Die Formeln lauten gleich für (100). Für (001) lassen sie sich so schreiben, daß statt eines Vegardschen $2N \cos P$ nur $2N$ steht. P ist der zu p gehörige Winkel von 35°. Da $2N = 14$ ist, ergibt das für 1. und 2. Ordnung eine kleine Differenz weit unter 14, für 3. unter 4. Ordnung eine Differenz zwischen 14 und etwa 27. Das Gleiche gilt für die Fläche (111). Für (110) erhält Vegard $2N \cos \pi$,

der Referent $2N$ bei gleichem übrigen Formelbau. Das ergibt für erste und dritte Ordnung eine Differenz von 28, für die anderen Ordnungen entsteht kein Unterschied. (101) liefert bei Vegard Formeln, die sich so schreiben lassen, daß $2N \cos 90 - P$ darin auftritt, während bei gleicher Schreibweise nach der neuen Annahme $2N \cos 90^\circ$ in Frage kommt. Die Differenzen sind durchwegs kleiner als $4N = 28$. Da nun die Summe der Ordnungszahlen von $8C = 48$, die von $24H = 24$ ist, läßt sich die Möglichkeit nicht von der Hand weisen, durch kleinere Verschiebungen in der Lage der C- und H-Atome gleichgute oder noch bessere Übereinstimmung mit den beobachteten Amplituden zu erhalten, wie sie Vegard für seine Struktur angibt. Für (111) ist beispielsweise gerade die Übereinstimmung für 3. und 4. Ordnung etwas mangelhaft. Zur Probe nur hat der Referent für q einen Wert entsprechend 45°, für m einen Wert entsprechend 30° angenommen und ohne Berücksichtigung der H-Atome für (001) und (101) eher bessere, für (111) und (110) eher schlechtere, im ganzen aber nicht ungenügende Übereinstimmung gefunden. Die genaue Abstimmung kann natürlich nur von denjenigen vorgenommen werden, welche über die Zuverlässigkeit der einzelnen Intensitätsbestimmungen orientiert sind. Eine kleine Verschiebung der Jodgitter und eine andere Anordnung der H-Atome ist dabei mit in Betracht zu ziehen. Der Referent glaubt, daß unter allen Umständen eine derartige Struktur der von Vegard vorgeschlagenen vorzuziehen ist. Wir müssen immer alle chemischen und kristallographischen Daten bei der letzten Auswahl berücksichtigen, und



diese sprechen im in Frage stehenden Falle eindeutig zugunsten der zweiten Möglichkeit. Es sind ja hinsichtlich der Abhängigkeit der Intensitäten von Röntgeninterferenzen noch mancherlei Unbekannte vorhanden, die ein automatisches Arbeiten unmöglich machen. So hat gerade in dieser Darstellung Vegard einen anderen normalen Abfall der Intensitäten höherer Ordnung in Rechnung stellen müssen, als es sonst angenommen wird.

Die Strukturvariante ist in Fig. 1 schematisch dargestellt. Jeder $N(CH_3)_4$-Komplex ist in 4 gleichen Abständen von J umgeben. Die dazugehörigen J-Schwerpunkte bilden die Ecken eines Bisphenoids. Auch das erscheint im Hinblick auf die Wirkungsweise der C_4-Gruppe wahrscheinlich.

Im übrigen liegen von den Ammoniumhalogensalzen noch folgende Bestimmungen vor.

	Selektives Reflexionsvermögen im Ultrarot. Maxima nach O. Reinkober (Z. f. Physik, III, 1920, 1—8)				Dielektrizitätskonstante für $\lambda = 300\ \mu$ nach Liebisch-Rubens (loc. cit. bei Zinkblende)
NH_4F		$6{,}69\ \mu$		gehören der NH_4-Gruppe an	—
NH_4Cl	$3{,}20\ \mu$	$5{,}85\ \mu$	$7{,}07\ \mu$		$D_{300} = 6{,}8$
NH_4Br	$3{,}20\ \mu$	$5{,}90\ \mu$	$7{,}11\ \mu$		$D_{300} = 7{,}3$
NH_4J	$3{,}20\ \mu$		$7{,}18\ \mu$		—

Aus Lösungskurven bestimmten A. Smith und H. E. Eastlack (Journal Am. Chem. Soc. 38 [1916], S. 1261—1266) die Umwandlungspunkte von NH_4Cl und NH_4Br neu. Sie fanden für das erste Salz 184,5°, für das zweite Salz 137,3°. Auch im getrockneten Zustand (mit G. Seatchard ibid. vol. 41, 1919, S. 1961—1969) konnte nun die Umwandlung von NH_4Cl nachgewiesen werden.

CaF_2 Fluorit, Flußspat.

Die Struktur ist von Bragg (loc. cit. bei Zinkblende) bestimmt worden. Kommen Ca die Punktlagen $[[0\ 0\ 0]]$, $[[\frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\ 0]]$, $[[\frac{1}{2}\ 0\ \frac{1}{2}]]$, $[[0\ \frac{1}{2}\ \frac{1}{2}]]$ zu, so gehören den F-Atomen die Punkte $[[\frac{1}{4}\ \frac{1}{4}\ \frac{1}{4}]]$, $[[\frac{1}{4}\ \frac{3}{4}\ \frac{1}{4}]]$, $[[\frac{3}{4}\ \frac{1}{4}\ \frac{1}{4}]]$, $[[\frac{3}{4}\ \frac{3}{4}\ \frac{1}{4}]]$, $[[\frac{1}{4}\ \frac{1}{4}\ \frac{3}{4}]]$, $[[\frac{3}{4}\ \frac{1}{4}\ \frac{3}{4}]]$, $[[\frac{1}{4}\ \frac{3}{4}\ \frac{3}{4}]]$, $[[\frac{3}{4}\ \frac{3}{4}\ \frac{3}{4}]]$ an. Damit verträgliches Raumsystem ist $\mathfrak{O}_h^5$, mit den Symmetriebedingungen der Punktlagen $Ca = O_h$, der Punktlagen $F = T_d$.

Es ist a = Kantenlänge des Elementarwürfels mit 4 CaF_2 = 5,47 A.E. Die F-Atome sind im Abstande 2,37 tetraedrisch von 4 Ca-Atomen umgeben. Jedes Ca-Atom besitzt in den 8 Ecken eines kleinen Würfelchens mit der halben Diagonale = 2,37 A.E. Fluoratome.

Nach S. Valentiner und J. Wallot (loc. cit. bei Pyrit) erleidet der Ausdehnungskoeffizient α bei tiefen Temperaturen folgende Veränderungen.

Intervall in °C	$\alpha \cdot 10^8$
— 6,26 bis + 17,2	1853
— 28,9 » — 6,2	1758
— 54,6 » — 28,9	1678
— 72,0 » — 54,6	1604
— 100,5 » — 72,0	1465
— 131,0 » — 100,5	1302
— 165,4 » — 131,0	1026
— 192,0 » — 165,4	717

Künstliche Translationen unter Pressung erzeugten A. Johnsen und K. Veit (loc. cit. bei Zinkblende). Translationsebene $T = (100)$, Translationsrichtung t fraglich parallel [011]. Absonderung ‖ (100) wurde wahrgenommen. Nach Th. Liebisch und H. Rubens (loc. cit. bei Zinkblende) ist die mittels Reststrahlen optisch erhaltene Dielektrizitätskonstante $D_{300\mu} = 6{,}8$. Dabei wurde, wie bei allen Angaben dieser Autoren mit der einfachen Fresnelschen Formel, ohne Berücksichtigung der Absorption gerechnet. $\lambda = 300\ \mu$ entspricht langwelligen Quecksilberdampfstrahlen. Die Abhängigkeit der Lichtbrechung von λ und T bestimmte an violettem Fluorit von Cumberland E. Marbach (loc. cit. bei Steinsalz). Er fand:

λ	n					
	20°	109°	204°	343°	460°	525°
471,3	1,4379	1,4369	1,4354	1,4333	1,4313	1,4303
501,6	1,4367	1,4356	1,4341	1,4320	1,4299	1,4289
587,6	1,4342	1,4330	1,4316	1,4294	1,4272	1,4264
706,5	1,4323	1,4309	1,4295	1,4272	1,4254	1,4243

F. Balzac (Atti della R. Acc. d. Scienze di Toriño vol. LII, 1917, S. 1014 bis 1020) bestimmte an einem dunkelvioletten Fluorit n für $C = 1{,}4335$, für $D = 1{,}4352$ für Tl-Licht $= 1{,}4364$. Das spez. Gewicht dieses Fluorites aus den Granitdrusen von Baveno war 3,195. An hellblau-violetten Kristallen des gleichen Fundortes wurden die Formen: {810}, {730}, {10.1.0}, {940}, {310}, {331}, {772}, {11.11.3}, {441}, {992}, {551}, {661}, {771}, {881} nachgewiesen.

In Kalkblöcken der Tuffe der Campania wies F. Zambonini Fluorit nach. (Mem. per serv. a descr. d. carta geol. d'Italia vol. VII., 2. Teil, Roma 1919). {100}, {111}, {221}, {553}, {774}, {776} waren die konstatierten Formen.

Winkel:	Beobachtet:	Berechnet:
(111) : (774)	13° 4′—13° 7′	13° 16′
(774) : (77$\bar{4}$)	44° 21′	44
(111) : (553)	12° 13′—12° 22′	12 16½
(100) : (766)	50° 37′	50 29
(111) : (766)	4 6	4 15

Hg_2Cl_2 Kalomel.

Nach Th. Liebisch und H. Rubens (loc. cit. bei Zinkblende) ist für $\lambda = 300$ die Dielektrizitätskonstante für Schwingungen ⊥ zur tetragonalen Achse = 14,0.

Dichloride, -bromide und -jodide.

Schmelzpunkte usw. nach den Arbeiten des Laboratoriums von Th. Liebisch (Th. Liebisch und E. Korreng, Sitzungsber. preuß. Akad. Wiss. Phys. math. Klasse, 1914, VIII, S. 192—212; ibid., 1915, X, S. 160—176; Liebisch mit E. Vortisch, ibid., 1920, XXIV, S. 426—442. G. Kellner, Z. f. anorg. Chem., 1917, **99**, S. 137—183).

	Schmelz-temperatur	Kristallsystem	Doppelbrechung	Bemerkungen
$CaCl_2$	773°	monoklin	—	
$SrCl_2$	870°	kubisch	—	
$BaCl_2$	955°	kubisch	—	bei 922° Umwandlung in monokl. Modifik.
$MgBr_2$	711°	hexagonal	negativ	
$CaBr_2$	730°	monoklin	positiv	
$SrBr_2$	643°	hexagonal	negativ	
$BaBr_2$	847°	monoklin	negativ	

Weitere neuere Schmelzpunktsbestimmungen bei Anlaß dieser Arbeiten ausgeführt, oder von C. Tubandt und S. Eggert (Z. f. anorg. Chem. **110** [1920] S. 196—236) veröffentlicht, sind die folgenden:

$SnCl_2$	239°, 241°	$MgBr_2$	711°
$ZnCl_2$	275°	$MgCl_2$	718°
$PbBr_2$	373°	$CaBr_2$	730°
PbJ_2	402°	$CaCl_2$	769°, 773°, 782°
$PbCl_2$	496°, 498°, 500°	$BaBr_2$	847°
$CdCl_2$	562°, 578°	$SrCl_2$	870°, 872°,
$SrBr_2$	643°	$BaCl_2$	955°, 960°, 962°

Von umgeschmolzenem $PbBr_2$ und $PbCl_2$ bestimmten P. Baxter und Ch. Fr. Hawkins (Journ. Am. Chem. Soc. **38** [1916], S. 266—271) folgende spezifischen Gewichte und kubischen Ausdehnungskoeffizienten.

	$PbBr_2$		$PbCl_2$	
T	spez. Gewicht	Ausdehnungskoeff.	spez. Gewicht	Ausdehnungskoeff.
50°	6,644	0,00009	5,872	0,00009
25°	6,669		5,885	
0°	6,676	0,00010	5,899	0,00009

***HgJ_2* Quecksilberjodid.**

(A. Smits, Z. f. phys. Chem. **92** [1916—1918], S. 345—350) und A. v. d. Veen Versl. Kon. Akad. v. Wetensch. Amsterd. **24**, 1916, S. 1557—1560). A. Smits hatte auf Grund seiner Theorie der Allotropie angenommen, daß gelbes und rotes, d. h. rhombisches und tetragonales HgJ_2, eine Serie kontinuierlicher Mischkristalle bilden. Diese von Kristallographen angefochtene Annahme läßt er nun fallen, die Orangefärbung der rhombischen Kristalle beim Erhitzen erfährt eine andere Deutung. Die rote tetragonale Modifikation erhielt van der Veen in schönen Kristallen aus Methylenjodid. Bei 100° färben sie sich dunkelrot, bei 127,5° gehen sie in die gelbe Modifikation über. Die beobachteten Formen sind {001}, {111}, {112}. Die Kristalle erscheinen manchmal deutlich polar ausgebildet, vielleicht sind sie hemimorph. Durch Sublimation entstanden schöne rhombische gelbe Kristalle, bis zu 2 cm groß mit den Formen {001}, {110}. Habitus blättchenförmig, bei rascher Kristallisation nach der Kante [110] gestreckt. Der Prismenwinkel beträgt 65—66°, Zwillinge nach (110) wurden beobachtet. Optisch negativ mit c als zweiter Mittellinie und (010) als Achsenebene. Starke Absorption in Richtung c. Von etwa 240° ab färben sich die Kristalle orangegelb. Im durchfallenden Licht sind sie weingelb.

Die Zwillingsebene ist Gleitfläche. Die Umwandlung der gelben in die rote Form durch Stoßwirkung verläuft in der Prismenfläche mit maximaler Geschwindigkeit.

TeJ_2 soll nach A. Damiens und H. Le Chatelier (Compt. rend. 1920, vol. **171**, S. 1140—42) eine feste Lösung von $TeJ_4 + Te$ sein.

Fluoride — Chloride — Jodide dreiwertiger Elemente.

$mCaF_2nYF_3$. Yttrofluorit.

F. Zambonini (Rivista di Mineralogia e Cristallografia Italiana vol. XLV, 1915) bestätigt die Beobachtungen und Untersuchungen von Th. Vogt (N. Jahrb. f. Mineralogie usw., 1914, II, S. 9ff.), daß Yttrofluorit ein Mischkristall von CaF_2 und YF_3 ist. Er fand für einen Yttrofluorit von Hundholmen bei Ofoten (Norwegen) die Zusammensetzung: $CaF_2 = 89{,}07\%$, $YF_3 = 10{,}59\%$, $CeF_3 = 0{,}95\%$. Die Brechungsindices wurden nach der Prismenmethode bestimmt, $n_B = 1{,}4407$, $n_C = 1{,}4413$, $n_D = 1{,}4425$, $n_E = 1{,}4438$, $n_F = 1{,}4462$. Spezifisches Gewicht $= 3{,}319$ bei 18°. Ein anderer Yttrofluorit mit $16{,}8\%$ $Y(Ce)F_3$ hatte das spezifische Gewicht 3,405 bei 18° und die Brechungsindices $n_B = 1{,}4463$, $n_C = 1{,}4469$, $n_{623} = 1{,}4475$, $n_D = 1{,}4483$, $n_{547} = 1{,}4492$, $n_E = 1{,}4499$, $n_{501} = 1{,}4507$, $n_F = 1{,}4515$.

Die spezifischen Volumen scheinen additive Funktionen des Mischungsverhältnisses zu sein.

$PrCl_3$.

Für umgeschmolzenes $PrCl_3$ bestimmten P. Baxter und Ch. Fr. Hawkins (loc. cit. bei Dibromide) das spezifische Gewicht 4,020 bei 25°.

Hydrate von Halogeniden: $BaCl_2 . 2H_2O$.

F. Zambonini (loc. cit. bei Yttrofluorit) untersuchte $BaCl_2 . 2H_2O$ besonders im Hinblick auf die Mischbarkeit mit $CeCl_3 . 3H_2O$. Die Mischbarkeit ist begrenzt, Mischkristalle konnten nur bis zum Gehalt von etwa $2{,}19\%$ $CeCl_3$ hergestellt werden. Die Kristalle sind monoklin prismatisch, meist tafelig nach (010), mit den Formen $\{010\}$, $\{110\}$, $\{101\}$, $\{\bar{1}01\}$, $\{111\}$, $\{\bar{1}11\}$, $\{011\}$, $\{021\}$. Hie und da erscheinen sie verlängert nach der Zone $[10\bar{1}]$ oder $[101]$. $\sphericalangle (010):(011) = 56^\circ 45'$; $\sphericalangle (010):(111) = 66^\circ 39'$ Ebensowenig sind in höheren Beträgen $CaCl_2$ und $CeCl_3$-Salze mischbar.

Verbindungen von Halogeniden und Cyaniden mit Oxyden und Hydroxyden.

$(Ca, Mg)_3OF_4$ bzw. häufig **$Ca_3Mg_3O_2F_8$ Nocerin.**

Das Mineral tritt mit Fluorit vergesellschaftet in den met. Kalkblöcken der Tuffe der italienischen Campania auf und wurde eingehend von F. Zambonini (Mem. p. serv. alla descr. d. cart. geol. d'Italia, vol. VII, II. Teil, Roma 1919) beschrieben.

Dichte $= 2{,}96$. In der Farbe durchsichtig-bräunlich oder seltener grünlich. Hoher Glanz. Kristallsystem: Hexagonal. Habitus: Oft zu Aggregaten vereinigt; faserig. Formen: $\{10\bar{1}0\}$, $\{11\bar{2}0\}$, $\{0001\}$ und unbestimmte Bipyramiden.

Optische Eigenschaften: Einachsig-negativ, oft mit deutlichem Pleochroismus, nämlich parallel c kastanienbraun oder hellholzbraun, senkrecht c hellholzbraun bis sehr hell holzbraun. Andere Nocerine sind farblos.

Brechungsindizes:

λ	Hellbraune Varietät			Farblose Varietät		
	ω	ε	ω—ε	ω	ε	ω—ε
633	1,5073	1,4852	0,0221	1,5080	1,4845	0,0235
Na	1,5084	1,4856	0,0228	1,5098	1,4855	0,0243
570	1,5099	1,4871	0,0228	1,5116	1,4876	0,0240
533	1,5104	1,4871	0,0233			
475	1,5131	1,4892	0,0239	1,5145	1,4899	0,0246

Chemische Analyse: Ca 27,97%, Na_2 2,19, Li_2 Spur, K_2 0,69, Mg 18,18, Fe 0,59, Mn 0,03, F 40,08, Cl Spur, O 8,30, H_2O 1,50.

Der sogenannte **Pseudonocerin** ist wohl nichts anderes als Fluorit.

$CaF_2 . Al(F, OH)_3 . H_2O$ Gearksutit mit 41% F.

Die weißen Aggregate von Läppchen und Fäserchen des wahrscheinlich monokl. Minerals mit der Dichte 2,768 stammen aus einer Baryt-Fluoritader von Wagon Wheel Gap, Colorado. An ihnen wurde $n_\alpha = 1,448 \pm 0,003$, $n_\beta = 1,454$, $n_\gamma = 1,456$ bestimmt. n_α steht senkrecht auf (010).

(E. S. Larsen, R. C. Wells, Proc. Nat. Acad. of science U. S. A., Juli 1916, S. 360—365.)

Pb_3OCl_4 Penfieldit.

An Penfieldit bestimmte E. S. Larsen (Am. Mineralogist 2 [1917], S. 20) $\omega = 2,13$, $\varepsilon = 2,21$. Optischer Charakter also positiv.

$6PbO . PbCl_2$ Lorettoit.

Das neue Mineral von Loretto, Tennessee beschrieben Larsen und Wells (Journ. Wash. Acad. of Sc. **6** [1916], S. 669—672). Dichte: 7,39—7,65. Farbe honiggelb. Strich gelb. Diamantglanz. Härte um 3. Kristallsystem vermutlich tetragonal. Habitus: in Blättchen mit pinakoidaler, glimmerartiger Spaltbarkeit. Optisch negativ, fast oder ganz einachsig, mit optischer Achse senkrecht zur Spaltbarkeit. $\omega_{Li} = 2,40 — 2,35$; $\varepsilon_{Li} = 2,37 — 2,33$.

E. Rimann (Anales Sociedad Quinica Argent. 1918, VI, S. 323—328) glaubt, daß den Analysenergebnissen besser die Formel $13 PbO . 2 PbCl_2$ entspreche. Ein von H. Corti (ebenda, S. 65—72) beschriebenes tetragonales, optisch negatives Mineral Chubutit von Las Coronas Chubut, Argentinien, mit der Dichte 7,952, von der Zusammensetzung $14 PbO . 2 PbCl_2$, scheint dem Lorettoit nahe verwandt zu sein.

Physikalisch-chemische Untersuchungen über die Reihe: $PbO . 2 PbCl_2$ = Penfieldit — $2 PbO . 2 PbCl_2$ = Matlockit — $4 PbO . 2 PbCl_2$ = Mendipit — $6 PbO . 2 PbCl_2$ = Pseudomendipit — $10 PbO . 2 PbCl_2$ künstlich — $13 PbO . 2 PbCl_2$? = Lorettoit — $14 PbO . 2 PbCl_2$ = Chubutit wären besonders hinsichtlich der Mischbarkeitsverhältnisse sehr erwünscht.

Doppelhalogenide und -cyanide.

Den im Laboratorium von Th. Liebisch erschienenen Arbeiten (siehe z. B. loc. cit. bei Dichloride) entnehmen wir folgende Daten:

Doppelsalze mit kongruentem Schmelzpunkt.

Verbindungscharakter	Formel	Name	Schmelzpunkt	Kristallsystem	Opt. Char.
$LiCl.CsCl$	$CsLiCl_2$	Caesiumchlorolithiat	351°	anisotrop	?
$LiCl.2CuCl$	$Li_2Cu_2Cl_3$	Lithiumtrichlorodicuproat	415	? kubisch	
$2LiCl.3CdCl_2$	$Li_2Cd_3Cl_8$	Lithiumoktachlorotricadmiat	519		
$KCl.MgCl_2$	$KMgCl_3$	Kaliumtrichloromagnesiat	446	?	?
$KCl.CaCl_2$	$KCaCl_3$	Kaliumtrichlorocalciat	740	?	?
$2KCl.SrCl_2$	K_2SrCl_4	Kaliumtetrachlorostrontiat	597	rhombisch	—
$KCl.2SrCl_2$	KSr_2Cl_5	Kaliumpentachlorodistrontiat	638	monokl. (?)	—
$2KCl.BaCl_2$	K_2BaCl_4	Kaliumtetrachlorobariat	663	rhombisch	—
$KCl.CdCl_2$	$KCdCl_3$	Kaliumtrichlorocadmiat	431	rhombisch (?)	—
$KCl.SnCl_2$	$KSnCl_3$	Kaliumtrichlorostannoat	224	einachsig	—
$KCl.3SnCl_2$	KSn_3Cl_7	Kaliumheptachlorotristannoat	208	fast einachsig	+
$KCl.2PbCl_2$	KPb_2Cl_5	Kaliumpentachlorodiplumboat	440	rhombisch (?)	+
$RbCl.2PbCl_2$	$RbPb_2Cl_5$	Rubidiumpentachlorodiplumboat	423	rhombisch (?)	+
$RbCl.PbCl_2$	$RbPbCl_3$	Rubidiumtrichloroplumboat	440	rh., oberh. 310° regulär	
$TlCl.CaCl_2$	$TlCaCl_3$	Thalliumtrichlorocalciat	683	?	—
$2TlCl.ZnCl_2$	Tl_2ZnCl_4	Thalliumtetrachlorozinkat	352	hexagon.	+
$TlCl.2ZnCl_2$	$TlZn_2Cl_5$	Thalliumpentachlorodizinkat	226	regulär	
$TlCl.CdCl_2$	$TlCdCl_3$	Thalliumtrichlorocadmiat	436	rhombisch (?)	—
$3TlCl.SnCl_2$	Tl_3SnCl_5	Thalliumpentachlorostannoat	310	rhombisch (?)	+
$TlCl.SnCl_2$	$TlSnCl_3$	Thalliumtrichlorostannoat	244	rhombisch (?)	+
$3TlCl.PbCl_2$	Tl_3PbCl_5	Thalliumpentachloroplumboat	407	hexag.	+
$TlCl.2PbCl_2$	$TlPb_2Cl_5$	Thalliumpentachlorodiplumboat	435	opt. zweiachsig	+
$2KBr.MgBr_2$	K_2MgBr_4	Kaliumtetrabromomagnesiat	348	?	?
$KBr.CaBr_2$	$KCaBr_3$	Kaliumtribromocalciat	637	rhombisch	—
$2KBr.SrBr_2$	K_2SrBr_4	Kaliumtetrabromostrontiat	559	rhombisch	+
$KBr.2SrBr_2$	KSr_2Br_5	Kaliumpentabromodistrontiat	574	monokl.	—
$2KBr.BaBr_2$	K_2BaBr_4	Kaliumtetrabromobariat	634	rhombisch	+

Doppelsalze mit inkongruentem Schmelzpunkt.

Verbindungscharakter	Formel	Name	Spalttemper.	Kristallsystem	Opt. Char.
$LiCl.2CsCl$	Cs_2LiCl_3	Caesiumtrichlorolithiat (dimorph $\rightleftarrows$ 360°)	380°	doppelbrechend	?
$NaCl.2MgCl_2$	$NaMg_2Cl_5$	Natriumpentachlorodimagnesiat		?	?
$2NaCl.MgCl_2$	Na_2MgCl_4	Natriumtetrachloromagnesiat		?	?
$2NaCl.CdCl_2$	Na_2CdCl_4	Natriumtetrachlorcadmiat	425	zweiachsig	?
$2KCl.CuCl$	K_2CuCl_3	Kaliumtrichlorocuproat	244	rhombisch	+
$4KCl.CdCl_2$	K_4CdCl_6	Kaliumhexachlorocadmiat	461	ditrig. skalen.	+
$2KCl.PbCl_2$	K_2PbCl_4	Kaliumtetrachloroplumboat	490	rhombisch (?)	+
$2RbCl.PbCl_2$	Rb_2PbCl_4	Rubidiumtetrachloroplumboat	448	rhombisch (?)	+
$CaCl_2.BaCl_2$	$CaBaCl_4$	Calciumtetrachlorobariat	631	isotrop	
$TlCl.2MgCl_2$	$TlMg_2Cl_5$	Thalliumpentachlorodimagnesiat	499	hexagonal	—
$TlCl.SrCl_2$	$TlSrCl_3$	Thalliumtrichlorostrontiat	569	monokl. (?)	+
$LiBr.2SrBr_2$	$LiSr_2Br_5$	Lithiumpentabromodistrontiat	502	monokl.	+
$NaBr.2CaBr_2$	$NaCa_2Br_5$	Natriumpentabromodicalciat	469	?	?
$KBr.MgBr_2$	$KMgBr_3$	Kaliumtribomomagnesiat	391	rhombisch	—

Gewöhnliche eutektische Schmelzdiagramme (ohne Mischkristalle und ohne intermediäre Verbindungen) liefern folgende Systeme:

$LiCl - KCl$,	$NaCl - PbCl_2$,	$NaBr - CdBr_2$,
$LiCl - SnCl_2$,	$TlCl - BaCl_2$,	$KBr - AgBr$,
$LiCl - PbCl_2$,	$AgCl - PbCl_2$,	$PbBr_2 - HgBr$,
$NaCl - CuCl$,	$LiBr - KBr$,	$NaCl - KCl . MgCl_2$,
$NaCl - CaCl_2$,	$LiBr - BaBr_2$,	$NaCl - KCl . CaCl_2$,
$NaCl - SrCl_2$,	$NaBr - MgBr_2$,	$NaCl - KCl . 2\,SrCl_2$,
$NaCl - BaCl_2$,	$NaBr - SrBr_2$,	$NaCl - KCl . CdCl_2$,
$NaCl - SnCl_2$,	$NaBr - BaBr_2$,	$NaCl - KCl . 2\,PbCl_2$.

Mindestens bei der Schmelztemperatur findet man eine kontinuierliche Reihe von Mischkristallen in den Systemen:

$LiCl - NaCl^{\times}$,	$RbCl - CsCl$,
$NaCl - KlCl^{\times}$,	$RbCl - TlCl$,
$NaCl - AgCl$,	$LiBr - NaBr$,
$KCl - RbCl$,	$NaBr - KBr$.
$KCl - CsCl$,	
$KCl - TlCl$,	

Die mit $^{\times}$ bezeichneten Mischkristalle entmischen sich beim Abkühlen (siehe S. 212). Beschränkte Mischbarkeit wurde festgestellt in den Systemen:

$LiCl - CuCl$ (zugleich mit Doppelsalz),	$LiBr - MgBr_2$,
$LiCl - AgCl$,	$LiBr - CaBr_2$,
? $NaCl - CuCl$,	$NaBr - CaBr_2$ (zugleich mit Doppelsalz),
$CuCl - AgCl$,	$CuBr - CdBr_2$.
$CuCl - TlCl$ (zugleich mit Doppelsalz),	
$TlCl - ZnCl_2$ (zugleich mit Doppelsalzen),	

$Cs(ClJCl)$ Cäsiumdichlorojodid.

Von diesem in 2 Modifikationen auftretendem Salz ist approximativ die Struktur der rhomboedrisch kristallisierenden Form bestimmt worden (R. W. G. Wyckoff, Journal Am. Chem. Soc. 42 [1920], S. 1100—1116).

Untersuchung der Struktur an Hand von Lauediagrammen, Bestimmung nicht eindeutig, aber wahrscheinlich richtig. Das Einheitsrhomboeder $\{10\bar{1}1\} = \{100\}$ der morphologischen Aufstellung mit $a : c = 1 : 0{,}9636$ besteht aus 2 flächenzentrierten Gittern der Schwerpunkte Cs und $ClJCl$. Der Schwerpunkt von $ClJCl$ fällt mit dem Schwerpunkt von J zusammen, die Cl-Atome liegen dann auf den trigonalen Achsen mit J als Symmetriezentrum. Verschiebung der beiden Gitter $= \frac{a}{2}$ beziehungsweise $\frac{a}{2} \frac{a}{2} \frac{a}{2}$, wenn a die Kantenlänge dieses Rhomboeders ist. Struktur also in bezug auf diese zwei Schwerpunktslagen wie bei CsJ, nur durch Anordnung von $ClJCl$ nach einer Achsenrichtung deformiert rhomboedrisch.

Dichte $= 3{,}86$. $a = 8{,}37$ A.E. (für CsJ Kantenlänge des Würfels $= 7{,}29$.) Entfernung $Cs \rightarrow [ClJCl] = 3{,}65$ A.-E. Länge der Hauptachse c des Strukturrhomboeders $= 12{,}2$ A.E. Auf dieser Achse Entfernung von $J - Cl$ approximativ $= \pm\, 0{,}19 \cdot 12{,}2$ A.E. $= 2{,}32$ A.E. Die Cl-Atome liegen also fast genau in Ebenen von Cs-Atomen und sind von je 3 Cs-Atomen gleich weit entfernt.

Raumsystem $\mathfrak{D}_{3d}^5$ entspricht der Schwerpunktsanordnung. In Wirklichkeit ist ein Rhomboeder $\{02\bar{2}1\} = \{11\bar{1}\}$ einfachstes Strukturrhomboeder mit den Punktlagen: $Cs = [[0\ 0\ 0]]$; $J = [[\frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\ \frac{1}{2}]]$, $Cl = [[0{,}31;\ 0{,}31;\ 0{,}31]]$, $[[0{,}69;\ 0{,}69;\ 0{,}69]]$. Kantenlänge a_1 dieses Strukturrhomboeders mit 1 Molekül $Cs(ClJCl) = 5{,}47$ A.E. Alle Berechnungen stammen vom Referenten.

Für das flächenzentrierte Rhomboeder ist $\alpha = 98^\circ 22'$, für das einfache Strukturrhomboeder ist $\alpha_1 = 70^\circ 42'$.

Nitrate.

Von **wasserfreien Nitraten** liegen nach Th. Liebisch und H. Rubens ($NaNO_3$ und $Pb(NO_3)_2$ loc. cit. bei Zinkblende) und von O. Reinkober (loc. cit. bei Ammoniumsalze) folgende Angaben über selektive Reflexionsmaxima im Ultraroten und über Dielektrizitätskonstanten für $\lambda = 300\ \mu$ vor.

	$NaNO_3$	NH_4NO_3	$Pb(NO_3)_2$
Reflexionsmaxima	46 μ und höher als 110 μ	3,2 μ, 7,0 μ, 7,39 μ, 9,7 μ, 12,13 μ	79 μ
Dielektrizitäts-konstanten	$D_{300}\,\| = 17{,}8$ $D_{300}\perp = 6{,}5$	—	16,8

***$NaNO_3$* Chilesalpeter.**

Bragg (loc. cit. bei Zinkblende) fand, daß die Struktur der von Calcit entspricht, mit Na an Stelle von Ca und NO_3 an Stelle von CO_3. Darnach ist morphologisch $\{40\bar{4}1\} = \{\bar{3}11\}$ das kleinste Elementarrhomboeder mit 2 Molekülen $NaNO_3$.

Die Schwerpunktsanordnung besitzt die Symmetrie des Raumsystemes $\mathfrak{D}_{3d}^6$. Legen wir den Nullpunkt in das Symmetriezentrum und wählen wir das genannte Rhomboeder zum Elementarparallelepiped, so erhalten wir folgende Punktlagen: $Na = [[0\ 0\ 0]]$, $[[\frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\ \frac{1}{2}]]$ mit der Symmetriebedingung C_{3i}, $N =$ Schwerpunkt von $NO_3 = [[\frac{1}{4}\ \frac{1}{4}\ \frac{1}{4}]]$, $[[\frac{3}{4}\ \frac{3}{4}\ \frac{3}{4}]]$ mit der Symmetriebedingung D_3. Die O-Atome liegen trigyrisch um N, auf den durch jeden N-Schwerpunkt gehenden zweizähligen Drehungsachsen. Die näheren Koordinatenwerte sind nicht bestimmt. Es ist unter Berücksichtigung der Dichte 2,271 $a =$ die Kantenlänge des Elementarrhomboeders $= 6{,}31$ A.E. Für dieses Rhomboeder ist $\alpha = 47^\circ 14'$, $A = 113^\circ 51'$ (Berechnung nach A. Johnsen).

F. Zambonini (loc. cit. bei Yttrofluorit) untersuchte die Mischfähigkeit von $Sr(NO_3)_2$ mit $Y(NO_3)_3$. Er konnte nur Mischkristalle mit einem Gehalt von etwa 0,9% $Y(NO_3)_3$ herstellen.

***NH_4NO_3* Ammoniumnitrat.**

Über Reflexionsmaxima im Ultraroten siehe oben. NH_4NO_3 ist durch seine leichte Schmelzbarkeit und durch das Auftreten von fünf verschiedenen kristallinen Modifikationen ausgezeichnet. Die bisherigen Angaben schwanken in folgenden Grenzen: I. Form (tetragonal) -16° bis -18° $\rightleftarrows$ II. Form (rhombisch) 31° bis 36° $\rightleftarrows$ III. Form (rhombisch oder monoklin) 81° bis 87° $\rightleftarrows$ IV. Form (rhomboedrisch oder tetragonal) $122{,}6^\circ$ bis 127° $\rightleftarrows$ V. Form (kubisch) 165° bis 168° $\rightleftarrows$ Schmelze. R. G. Early und T. M. Lowry

(Journ. Chem. Soc. London **115 1919**, S. 1387—1404) versuchten auf sorgfältigste Weise die Umwandlungspunkte und Schmelzpunkte durch thermische oder dilatometrische Methoden festzulegen. Sie fanden: I $\rightleftarrows$ II nicht neu bestimmt, II $\rightleftarrows$ III zu 32,1°, III $\rightleftarrows$ IV zu 84,2°, IV $\rightleftarrows$ V zu 125,2°, V $\rightleftarrows$ Schmelze zu 169,6°.

Der Schmelzpunkt wird durch kleine Mengen von Feuchtigkeit erheblich erniedrigt.

Von **wasserhaltigen Nitraten** liegen ebenfalls Angaben von F. Zambonini vor. Darnach bildet das monokline Salz $Ca(NO_3)_2 . 4H_2O$ mit dem für sich triklinen Salz $Y(NO_3)_3 . 6H_2O$ Mischkristalle bis zu mindestens 2 % $Y(NO_3)_3$. Solche Mischkristalle wären etwa zu schreiben als $(Ca, \frac{2}{3}Y)(NO_3)_2 . 4H_2O$.

Auch $Sr(NO_3)_2 . 4H_2O$-Kristalle mit bis zu 1,3 % $Y(NO_3)_3$ konnten hergestellt werden.

Karbonate.

Kohlensaure Salze einwertiger Metalle und deren Hydrate.

Die Untersuchungen von P. Niggli (Zeitschr. f. anorg. Chemie **98** [1916], S. 281—295 und **106** [1919], S. 125—142) bestätigten die vollständige Mischbarkeit zwischen K_2CO_3 und Na_2CO_3. Die Schmelzpunkte liegen bei 895—896° und 860°. Minimumtypus ist vorhanden. Hingegen gelang es auch hier nicht, die Kristalle morphologisch näher zu bestimmen. Sie sind zweiachsig negativ mit kleinem Achsenwinkel und großer Doppelbrechung. Die Brechungsindizes liegen wenig tiefer 1,45 und zwischen 1,523 und 1,541. Eine Streifung entspricht vielleicht einer submikroskopisch feinen Zwillingslamellierung. Neben Doppelsalzen treten im System $Na_2CO_3—K_2CO_3—CaCO_3$ auch Mischkristalle $(Na_2, K_2, Ca)CO_3$ auf.

Den Eigenschwingungen von CO_3 entsprechende Reflexionsmaxima bei $\lambda = 7{,}00\ \mu$, $\lambda = 11{,}48\ \mu$ und $\lambda = 14{,}56\ \mu$ konstatierten Cl. Schäfer und M. Schubert bei Natriumkarbonat (Annalen der Physik [IV], Bd. 50, 1916, S. 283—338).

$Na_2CO_3 . 10H_2O$.

Ein Reflexionsmaximum im Ultraroten bei 3,15 μ konstatierte K. Brieger (Inaug.-Dissert. Breslau 1918).

Wasserfreie Karbonate zweiwertiger Metalle.

Rhomboedrische Karbonate.

Struktur. Die grundlegenden Untersuchungen stammen von W. L. Bragg. Nehmen wir die Schwerpunkte von R einerseits, die von CO_3 bzw. C und O andererseits als zusammengehörige Punktlagen an, so resultieren Schwerpunktsgitter der Symmetrie $\mathfrak{D}_{3d}^6$ wie bei Chilesalpeter. Das einfachste Strukturrhomboeder hat die Stellung von morphologisch $\{40\bar{4}1\} = \{\bar{3}11\}$, bezogen auf das Spaltungsrhomboeder als $\{10\bar{1}1\} = \{100\}$. Bei gleicher Nullpunktswahl wie bei $NaNO_3$ erhalten wir folgende Koordinaten: $Ca = [[0\ 0\ 0]]$, $[[\frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\ \frac{1}{2}]]$, $C = [[\frac{1}{4}\ \frac{1}{4}\ \frac{1}{4}]]$, $[[\frac{3}{4}\ \frac{3}{4}\ \frac{3}{4}]]$, $O = [[\frac{1}{4} + u,\ \frac{1}{4} - u,\ \frac{1}{4}]]$, $[[\frac{1}{4},\ \frac{1}{4} + u,\ \frac{1}{4} - u]]$, $[[\frac{1}{4} - u,\ \frac{1}{4},\ \frac{1}{4} + u]]$, $[[\frac{3}{4} - u,\ \frac{3}{4} + u,\ \frac{3}{4}]]$, $[[\frac{3}{4},\ \frac{3}{4} - u,\ \frac{3}{4} + u]]$, $[[\frac{3}{4} + u,\ \frac{3}{4},\ \frac{3}{4} - u]]$.

Unabhängig voneinander haben E. Schiebold (Abhandlungen der math.-phys. Kl. Sächs. Akad. Wiss. Leipzig, Bd. XXXVI, Nr. II und Diss. Leipzig 1919) und R. W. G. Wyckoff (Am. Journal of Sc. [4], vol. L, 1920, S. 317—360) versucht aus Lauediagrammen u, das von Bragg nur approximativ angegeben wurde, näher zu bestimmen. Die Verfahren beider Autoren sind etwas verschieden, die für das gemeinsam untersuchte Mineral Calcit gefundenen Werte differieren voneinander. Währenddem Schiebold an einem außerordentlich umfangreichen Material die Gesamtintensitätsverhältnisse der verschiedenen Interferenzflecken verschiedener Röntgenaufnahmen gegeneinander abwog, unter sorgfältiger Auswahl hinsichtlich ähnlicher λ, gleichen Glanzwinkels und günstigen Schwärzungsverhältnissen, beschränkt sich Wyckoff darauf, festzustellen, welche Flächen auf Grund der einzigen Wirksamkeit der O-Atome deutliche Interferenzflecken geben, und welche trotz der Möglichkeit der Interferenz auf dem Lauediagramm nicht zum Vorschein kommen. Beide Verfahren haben ihre Vorteile und Nachteile. Das von Schiebold gestattet ein größeres Vergleichsmaterial, muß aber über die relativen Reflexionsvermögen der verschiedenen Atome eine Annahme machen, das Verfahren von Wyckoff braucht diese Annahmen nicht, ist aber dafür weniger bestimmt. Auch fehlt bei Wyckoff eine Diskussion der Glanzwinkelabhängigkeit.

Wyckoff kommt zum Ergebnis $u = > 0,24 < 0,26$; Schiebold findet, daß u-Werte zwischen 0,29 und 0,33, im besonderen von 0,31 am besten passen. In beiden Fällen sind die Werte, welche der andere Autor gefunden hat, solche, die etwa in zweiter Linie in Frage kämen, jeder der beiden Forscher hat Fälle gefunden, die ihn davon abhielten, diese letzteren Werte als richtig anzunehmen. Es wird auf Grund einer Diskussion gerade dieser widersprechenden Daten leicht möglich sein, zu entscheiden, welchen Bestimmungen die größere Wahrscheinlichkeit zukommt, doch möchte der Referent den Autoren, die sich sicherlich darüber äußern wollen, nicht vorgreifen.

Mit Sicherheit dürfen wir vorläufig sagen, daß u-Werte zwischen 0,24 und 0,33 einzig in Frage kommen, und daß sie wohl näher den Endwerten dieses Intervalles als der Mitte liegen.

Über die absoluten Dimensionen gibt folgende Zusammenstellung Auskunft:

	Konstanten des El.-Rhomboeders	Kürzeste Abstände		
		$R—C$	$C—O$	$R—O$
$CaCO_3$	$a = 6,34$ A.E. $\alpha = 46° 6'$ Schiebold	3,19 A.E.	1,54 A.E.	—
	$a = 6,16$ A.E. $\alpha = 46,6'$ Wyckoff	3,04 A.E.	1,21 A.E.	2,30 A.E.
$MnCO_3$	$a = 5,61$ A.E. $\alpha = 47° 46'$ Wyckoff	2,83 A.E.	1,22 A.E	1,96 A.E.
$FeCO_3$	fast gleich wie $MnCO_3$ Wyckoff	wie $MnCO_3$	wie $MnCO_3$	wie $MnCO_3$
$MgCO_3$	$a = 5,64$ A.E. $\alpha = 48° 10'$ Bragg, Johnsen	2,93 A.E.	—	—
$ZnCO_3$	—	2,94 A.E.	—	—
$CdCO_3$	—	3,12 A.E.	—	—

Die kürzeste Bindung $R—C$ beziehungsweise $R—CO_3$ erfolgt in Richtung der Kanten des Spaltrhomboeders. Ein Strukturrhomboeder $\{10\bar{1}1\} = \{100\}$ mit dem doppelten Abstand dieser Bindung als Kantenlänge ist zwar hinsichtlich der O-Atomlagen keine strukturelle Einheit, hinsichtlich der Schwerpunktslagen der Ionen R^{++} und CO_3^{--} gibt es sich aber als deformierter Typus Steinsalz zu erkennen.

Das Doppelsalz Dolomit $[CO_3]_2 MgCa$ ist nach Bragg so gebaut, daß von den zwei Punktlagen $[[0\ 0\ 0]]$ und $[[\frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\ \frac{1}{2}]]$ die eine konsequent dem einen R^{++}, die andere dem zweiten R^{++} angehört. Die Struktur ist dann rhomboedrisch paramorph und nicht mehr rhomboedrisch holoedrisch.

a würde etwa gleich sein 6,03 A.E. $\alpha = 47^\circ 8'$. Über die genaue Lage der O-Atome ist nichts bekannt.

***$CaCO_3$* Calcit.**

Reflexionsmaxima im Ultraroten (siehe Zusammenstellung von Th. Liebisch und H. Rubens, loc. cit. bei Zinkblende) für den außerordentlichen Strahl finden sich bei 11,30 μ, 28,0 μ, 94 μ; für den ordentlichen Strahl bei 6,46 μ, 6,96 μ, 14,17 μ, 30,3 μ, 94 μ. Es ist D_{300} = für außerordentliche Welle = 11,0, für ordentliche Welle = 10,1. D_{300} = Dielektrizitätskonstante für $\lambda = 300\ \mu$.

Die Kompressibilität von Calcit (Adams, Williamson, Johnston, loc. cit. bei Steinsalz) ist sowohl für 0 wie 10 000 Atmosphären gegeben durch $k \cdot 10^6$ per megabar = 1,39.

Neue optische Bestimmungen eines Calcites von Egremont, Cumberland, mit CaO = 56,33 %, SrO = Spur, MgO = 0,13 %, CO_2 = 44,33 % ergaben nach E. Marbach (loc. cit. bei Steinsalz) folgendes Resultat (Prismenmethode):

Für ω:

λ	21°	165°	265°	390°	505°	552°
471,3	1,6699	1,6705	1,6708	1,6710	1,6710	1,6708
501,6	1,6660	1,6665	1,6669	1,6670	1,6669	1,6664
587,6	1,6589	1,6593	1,6594	1,6597	1,6594	1,6592
706,5	1,6526	1,6529	1,6532	1,6531	1,6529	1,6527

Für ε:

λ	24°	145°	250°	388°	545°
471,3	1,4916	1,4927	1,4945	1,4969	1,4990
501,6	1,4897	1,4909	1,4927	1,4950	1,4971
587,6	1,4864	1,4876	1,4893	1,4914	1,4935
706,5	1,4836	1,4847	1,4864	1,4887	—

Für einen Calcit mit 1,9 % $PbCO_3$ und mit dem spezifischen Gewicht 2,73 (Fundort: ? Wanlockhead) erhielt P. Gaubert (Bull. soc. fr. de Minéralogie 1919, XLII, p. 114) ω = 1,6668, ε = 1,4904.

Calcit aus einer Kluft des Gasterengranits im Lötschbergtunnel (W. Grenouillet, Verh. d. Naturf. Gesellsch. Basel, Bd. XXIX, 1918, S. 203—208) zeigte folgende seltenen oder neuen Formen (auf morphologisch übliche Koordinatenwahl bezogen): $\{40\bar{4}3\}^* = \{11.\bar{1}.\bar{1}\}$; $\{06\bar{6}1\}^* = \{7.7.\bar{11}\}$; $\{0.11.\bar{11}.4\} = \{55\bar{6}\}$; $\{04\bar{4}3\}^* = \{77\bar{5}\}$; $\{53\bar{8}2\}^* = \{503\}$; ?$\{2.5.\bar{7}.1\} = \{10.4.\bar{11}\}$; ?$\{1.6.\bar{7}.2\} = \{10.7.\bar{11}\}$. Die Rhomboederbedingung (siehe P. Niggli, Geometrische Kristallographie des Diskontinuums, Leipzig 1919) ist bei den meisten dieser Formen nicht erfüllt, doch sind die mit Stern bezeichneten auch auf den von Schiebold untersuchten Lauediagrammen erkenntlich gewesen. Für die anderen

möchte der Referent die Bestimmung als fraglich bezeichnen. Schlechte Reflexe gaben den Winkel $(11.\bar{7}.\bar{7}):(5.\bar{2}.\bar{2})$ zu 30° 51′, den Winkel $(11.\bar{7}.\bar{7}):(6.\bar{5}.\bar{5})$ zu 10° 54′. Besser waren die Reflexe für

$$(11.\bar{1}.\bar{1}):(\bar{1}.11.\bar{1}) = 92°50'$$
$$(11.\bar{1}.\bar{1}):(5.\bar{2}.\bar{2}) = 28\ 51$$
$$(6.\bar{5}.\bar{5}):(5.\bar{7}.\bar{7}) = 16\ 52$$

Im Massiv von Slata (Tunis) kommen nach H. Buttgenbach (Bull. soc. fr. de Minéralogie t. XLIII (1920), S. 24—67) Calcitkristalle vor mit den negativen, neuen Skalenoedern: $\{4.12.\bar{1}\bar{6}.1\}^* = \{9\bar{3}\bar{7}\}$; $\{3.10.\bar{1}\bar{3}.4\} = \{19.\bar{1}\bar{1}.\bar{2}\bar{0}\}$; $\{3.8.\bar{1}\bar{1}.3\} = \{16.\bar{8}.\bar{1}\bar{7}\}$. Die beiden letzteren Formen erfüllen die Rhomboederbedingung nicht und sind von Schiebold im Interferenzbild nicht beobachtet worden.

Die Berechnung der Indizes beruht besonders auf folgenden Messungen:

∢ einer Fläche von $\{19.\bar{1}\bar{1}.\bar{2}\bar{0}\}$ mit einer benachbarten Fläche von $\{20\bar{1}\}$ = 27° 18′ statt ber. 26° 30′ 36″,

∢ einer Fläche von $\{19.\bar{1}\bar{1}.\bar{2}\bar{0}\}$ mit einer benachbarten Fläche von $\{100\}$ = 47° 20′ statt ber. 46° 59′ 15″,

∢ zweier Flächen der Form $\{19.\bar{1}\bar{1}.\bar{2}\bar{0}\}$ lat. = 23° 34′ statt ber. 24° 3′ 20″,

∢ einer Fläche von $\{16.\bar{8}.\bar{1}\bar{7}\}$ mit einer Fläche von $\{20\bar{1}\}$ = 24° 18′ 28″ statt 24° 27′ 50″ ber.,

∢ zweier Flächen der Form $\{16.\bar{8}.\bar{1}\bar{7}\}$ einerseits = 28° 50′ 40″ statt 29° 11′ 53″ ber.,
andererseits = 84° 10′ statt 84° 27′ 53″ ber.,

∢ einer Fläche von $\{16.\bar{8}.\bar{1}\bar{7}\}$ mit einer Fläche von $\{100\}$ = 46° 47′ statt 46° 36′ 37″ ber.

Trachtmessungen an Calcitzwillingen von Egremont, Cumberland, nahm G. Aminoff (Arkiv f. Kemi, Mineralogi och Geologi, Stockholm 1919) vor. Es handelte sich um Zwillinge nach $\{10\bar{1}1\} = \{100\}$.

Beobachtete Formen: $\{10\bar{1}0\} = \{2\bar{1}\bar{1}\}$, $\{11\bar{2}0\} = \{10\bar{1}\}$, $\{01\bar{1}2\} = \{110\}$, $\{10\bar{1}1\} = \{100\}$, $\{21\bar{3}1\} = \{20\bar{1}\}$, $\{40\bar{4}1\} = \{3\bar{1}\bar{1}\}$; $\{43\bar{7}1\} = \{40\bar{3}\}$; $\{54\bar{9}1\} = \{50\bar{4}\}$; $\{6\ 5.\bar{1}\bar{1}.1\} = \{60\bar{5}\}$; $\{21\bar{3}4\} = \{310\}$; $\{41\bar{5}6\} = \{510\}$; $\{13\bar{4}1\} = \{21\bar{2}\}$. Bei dem einen Zwilling nehmen die Zentraldistanzen der Flächen mit dem Winkelabstand von der in der Zwillingsebene liegenden Geraden [011] (= 2. Zwillingsbisektrice nach St. Kreutz) ab. Bei einem zweiten Zwilling nach dem gleichen Gesetz nehmen jedoch die Zentraldistanzen mit steigendem Winkelabstand von [012] ab.

$CaCO_3$ Lublinit?

R. Lang (N. Jahrb. f. Mineralogie usw. B. Bd. XXXVIII [1915], S. 121—184 und Centralbl. für Mineralogie 1915, S. 298—305) beschrieb vom Dießener Tal bei Horb am Neckar haarförmige Kristalle in einem Kalktuff, mit schiefer Auslöschung zur Längsrichtung. Zusammensetzung = $CaCO_3$. Spez. Gewicht soll nur 2,63—2,65 sein. Optisch negativ mit großer Doppelbrechung und mit Brechungsindizes wie Calcit. Er beschrieb diese Kristalle von sogenannter Bergmilch als monokline $CaCO_3$-Modifikation Lublinit.

O. Mügge (Centralbl. f. Mineralogie usw. 1914, S. 673—675), besonders aber E. Quercigh (Rivista di Mineralogia e Cristallografia Italiana, vol. XLIV,

1916) scheinen dem Referenten überzeugend nachgewiesen zu haben, daß zum mindesten ganz ähnliche Kriställchen vom Adamstal bei Brünn und von Nocera (Salerno) nichts anderes als Calcit sind.

Die übrigen Karbonate der Calcitreihe.

Der Zusammenstellung von Th. Liebisch und H. Rubens (loc. cit. bei Zinkblende) entnehmen wir folgende Daten über Reflexionsmaxima im Ultraroten und über Dielektrizitätskonstanten für $\lambda = 300\ \mu$:

	Reflexionsmaxima ∥	Reflexionsmaxima ⊥	D_{300} ∥	D_{300} ⊥
$FeCO_3$ (Grönland)	$27\ \mu$, $50\ \mu$	$30\ \mu$, $51\ \mu$	6,0	7,8
Dolomit (Traversella)	$11{,}43\ \mu$, $27{,}5\ \mu$, $68\ \mu$	$6{,}90\ \mu$, $29\ \mu$, $74\ \mu$	7,0	8,3
$ZnCO_3$, faseriges Aggregat (Laurion)	$31\ \mu$ (schwach), $56\ \mu$ (stark)	$33\ \mu$, $35\ \mu$	? 9,4	? 9,3

Nach A. Johnsen und K. Veit (loc. cit. bei Zinkblende) entstehen sowohl bei Zinkspat wie bei Rhodochrosit bei Pressungen bis 7000 Atm. Translationen mit $(0001) = (111)$ als Translationsebene und der Zonenachse $(0001)/(10\bar{1}0) = [01\bar{1}]$ als Translationsrichtung.

Eingehende Studien über Dolomit vom Binnental (Schweiz) veröffentlichte P. Koller (N. Jahrb. f. Mineralogie usw. B. Bd. XLII, S. 457—498).

Zusammenstellung von altbekannten und neugefundenen Formen am Binnentaler Dolomit, wobei leider nur sogenannte »echte« Flächen mit deutlich wahrnehmbaren singulären Reflexen berücksichtigt wurden.

$o\{0001\}$	$=\{111\}$	$\pi\{8.\bar{8}.0.1\}$	$=\{33\bar{5}\}$	$\lambda\{21.\bar{8}.\bar{13}.23\}$	$=\{19.\bar{2}.6\}$
$a\{11\bar{2}0\}$	$=\{10\bar{1}\}$	$k\{21\bar{3}1\}$	$=\{20\bar{1}\}$	$s\{19.\bar{8}.\bar{11}.21\}$	$=\{17.\bar{2}.6\}$
$p\{10\bar{1}1\}$	$=\{100\}$	$\mathfrak{K}'\{8.4.\bar{12}.1\}$	$=\{7.\bar{1}.5\}$	$h\{8.\bar{4}.\bar{4}.9\}$	$=\{7\bar{1}3\}$
$x\{4.0.\bar{4}.19\}$	$=\{955\}$	$\alpha\{4.4.\bar{8}.3\}$	$=\{51\bar{3}\}$	$u\{7.\bar{4}.\bar{3}.8\}$	$=\{6\bar{1}3\}$
$e\{20\bar{2}5\}$	$=\{311\}$	$\gamma\{8.8.\bar{16}.3\}$	$=\{91\bar{7}\}$	$k\{6.\bar{4}.\bar{2}.7\}$	$=\{5\bar{1}3\}$
$g\{40\bar{4}7\}$	$=\{511\}$	$d\{4.5.\bar{9}.2\}$	$=\{51\bar{4}\}$		
$f\{8.0.\bar{8}.11\}$	$=\{911\}$	$q\{24\bar{6}1\}$	$=\{313\}$		
$y\{40\bar{4}5\}$	$=\{13.1.1\}$	$i\{5.8.\bar{13}.3\}$	$=\{7.2.\bar{6}\}$		
$m\{40\bar{4}1\}$	$=\{3\bar{1}\bar{1}\}$	$\omega\{14.\bar{1}.\bar{13}.12\}$	$=\{13.\bar{1}.0\}$		
$t\{16.0.\bar{16}.1\}$	$=\{15.\bar{1}.\bar{1}\}$	$\beta\{70.\bar{4}.66.71\}$	$=\{69.\bar{1}.3\}$		
$r\{1.\bar{1}.0.10\}$	$=\{11.11.8\}$?	$\xi\{32.\bar{4}.\bar{28}.33\}$	$=\{31.\bar{1}.3\}$		
$\delta\{1.\bar{1}.0.2\}$	$=\{110\}$	$\mu\{17.\bar{4}.\bar{13}.18\}$	$=\{16.\bar{1}.3\}$		
$\eta\{4.\bar{4}.0.5\}$	$=\{3\bar{1}3\}$	$\psi\{13.\bar{4}.\bar{9}.14\}$	$=\{12.\bar{1}.3\}$		
$\varrho\{3.\bar{3}.0.2\}$	$=\{55\bar{4}\}$?	$\varepsilon\{12.\bar{4}.\bar{8}.13\}$	$=\{11.\bar{1}.3\}$		
$\varphi\{2\bar{2}01\}$	$=\{11\bar{1}\}$	$\sigma\{11.\bar{4}.\bar{7}.12\}$	$=\{10.\bar{1}.3\}$		

Von diesen Formen erfüllen, wie der Ref. hinzufügen möchte, alle mit Ausnahme von r und c die Rhomboederbedingung $k + l - h = o$ oder 1 oder $3n$. Becke hält auch den Nachweis von r und c für zweifelhaft.

Der Referent möchte diese Zusammenstellung noch zur Erläuterung einer anderen in die Augen springenden Gesetzmäßigkeit benutzen. Betrachten wir die Millerschen Indizes (bezogen auf Spaltrhomboeder). Mit Ausnahme von $\{955\}$, $\{11.11.8\}$, $\{3\bar{1}3\}$, $\{55\bar{4}\}$, $\{33\bar{5}\}$, $\{7\bar{1}5\}$, $\{51\bar{3}\}$, $\{91\bar{7}\}$, $\{51\bar{4}\}$, $\{313\}$, $\{72\bar{6}\}$ sind die Indizestripel der beobachteten Formen so beschaffen, daß ein Index bedeutend größer ist als die zwei anderen. Bei den oben hingeschriebenen ist in 7 Fällen wenigstens ein Index klein und nur in 4 Fällen, von denen, wie

vorhin erwähnt, zwei unsicher sind, besitzen die Symbole 3 relativ große Indizes. Die Formen $\{955\}$ und $\{33\bar{5}\}$, die somit übrig bleiben, sind allem Anschein nach selten.

Fast alle Binnentaler Dolomitkristalle sind nach $(10\bar{1}0)$ verzwillingt, durch Ätzung erkennt man auch, wie häufig Zwillinge nach $(11\bar{2}0)$ sind.

Beide Gesetze in Kombination werden gleichfalls konstatiert. Die Abhängigkeit der Form der deutlich asymmetrischen Ätzfiguren auf $(10\bar{1}1)$ von Art und Konzentration der Säuren wird angegeben, jedoch ohne nähere Diagnostik der Ätzflächen.

Die Analyse von Pooth ergab für reinen Binnentaler Dolomit die Zahlen:

$$CaCO_3 = 53{,}38 \text{ bzw. } 53{,}19\%, \quad MgCO_3 = 46{,}45 \text{ bzw. } 46{,}52\%,$$
$$FeCO_3 = 0{,}13 \text{ bzw. } 0{,}09\%.$$

Spezifisches Gewicht = 2,882 bei 22,2° C.

Zum Vergleich wurde ein Dolomit der Scaleglia von Disentis analysiert:

$$CaCO_3 = 52{,}35\%, \quad MgCO_3 = 46{,}02\%, \quad FeCO_3 = 1{,}79\%.$$

Spezifisches Gewicht = 2,887 bei 18,7° C.

Die optischen Messungen (Prismenmethode) ergaben für den oben analysierten Binnentaler Dolomit folgende Daten:

Licht	λ in A.E.	ω	ε	ω — ε	Licht	λ in A.E.	ω	ε	ω — ε
He rot I	7065	1,6733	1,4984	0,1749	*Tl* grün	5350	1,6845	1,5034	0,1811
Hg rot	6908	1,6744	1,4988	0,1756	*He* grün I	5015	1,6875	1,5047	0,1828
Li rot	6708	1,6753	1,4993	0,1760	*He* grün II	4922	1,6888	1,5050	0,1838
He rot II	6678	1,6754	1,4993	0,1761	*Hg* blau I	4916	1,6889	1,5051	0,1838
H rot	6563	1,6758	1,4995	0,1763	*H* blau	4861	1,6893	1,5054	0,1839
Hg orange	6235	1,6782	1,5003	0,1779	*He* blau I	4713	1,6912	1,5065	0,1847
Na gelb	5893	1,6799	1,5013	0,1786	*He* blau II	4471	1,6948	1,5082	0,1866
He gelb	5876	1,6800	1,5014	0,1786	*Hg* blau II	4350	1,6962	1,5092	0,1870
Hg gelb	5790	1,6806	1,5016	0,1790	*H* violett	4340	1,6964	1,5093	0,1871
Hg grün	5461	1,6831	1,5029	0,1802	*Hg* violett	4047	1,7030	1,5110	0,1920

Im Übrigen liegen eine ganze Reihe von Neubestimmungen der Brechungsindizes rhomboedrischer Karbonate vor (W. E. Ford, Trans. Connect. Acad. of Sc. vol. XXII [1917], S. 21 ff.; E. T. Wherry und E. S. Larsen, Journ. Washingt. Acad. of Sc. vol. VII [1917], und diese zwei Arbeiten bereits berücksichtigend: P. Gaubert, Bull. Soc. franç. Minéralogie XLII 1919, S. 88—120). Die Angaben sind daher der Zusammenstellung von Gaubert entnommen.

Die nachfolgenden optischen Bestimmungen sind an analysiertem Material, oder an Material, dessen Zusammensetzung mit großer Wahrscheinlichkeit einer bereits früher publizierten Analyse entspricht, ausgeführt worden. ω zum Teil aus ε und einem ε' berechnet.

Dolomite und Ankerite.

(ω und ε für D gew. Temperatur.)

Lokalität	ω	ε	Bestimmung von	$CaCO_3$	$MgCO_3$	$FeCO_3$	$MnCO_3$	Analytiker	Spez. Gew.
Binnental	1,6799	1,5013	Koller	53,38	46,45	0,13	—	Pooth	2,882
	1,6800	1,5014	Gaubert	—	—	0,85	—	Gaubert	2,865
	1,6808	1,5021	Gaubert	—	—	0,92	—	Gaubert	2,868
	1,6810	1,5022	Gaubert	—	—	0,95	—	Gaubert	2,869
Binnental?	1,6817	1,5026	Fizeau	54,21	44,41	0,91	0,55	Damour	2,883
Biskra	1,6813	1,5022	Hutchinson	53,8	45	1,208	—	Hutchinson	—
Haïderenia	1,6820	1,5025	Gaubert	54,10	43,68	1,39	0,96	Arsandaux	2,872
Bastennes	1,6829	1,5040	Gaubert	—	—	1,50	0,92	Gaubert	2,867
Miemo	1,6830	1,5063	Gaubert	55,32	40,54	2,68	—	?	—
Djelfa	1,6848	1,5052	Gaubert	53,57	41,16	4,35	0,96	Arsandaux	2,90
Teruel (schwarz)	1,6870	1,5075	Gaubert	—	—	5,80	2,02	Gaubert	2,902
	1,6877	1,5079	Gaubert	54,87	37,71	7,28	—	Eisenhut	—
Vieillevigne	1,6940	1,5065	Gaubert	53,57	39,27	6,45	—	Arsandaux	2,91
Saint Sylvestre	1,693	1,512	Gaubert	53,21	31,5	8,05	—	Ungemach	2,94
Greiner	1,69203	1,50951	Born	53,05	37,69	9,73	—	Barwald	—
	1,69641	1,51185	Born	51,96	36,83	11,90	—	Barwald	—
Vizille	1,6946	1,5148	Gaubert	53,39	33,39	14,66	—	Berthier	2,94
Gollrath	1,717	1,519	Gaubert	51,1	25,7	20	3	Berthier	—
Allevard	1,7188	1,5194	Gaubert	50,56	25,10	23,20	0,72	Gaubert	2,99
	1,7272	1,5273	Gaubert	50,35	22,89	27,71	—	Arsandaux	3,025
Erzberg	1,725	1,532	Gaubert	49,6	19,1	30,2	1,1	Gaubert	3,11
	1,7409	1,536	Ford	49,21	11,63	38,63	2,56	Bradley	3,12

Magnesite (Giobertite).

Lokalität	ω	ε	Bestimmung von	chemische Zusammensetzung	Dichte
Snarum	1,7053	1,5148	Gaubert	mit 1—2,5 % $FeCO_3$	3,05
	1,717	1,515	Mallard		3,03
Hall	1,707	1,519	Gaubert	? vielleicht um 8 % $FeCO_3$, etwas über 2 % $MnCO_3$	3,10
Moutiers (Savoyen)	1,710	1,517	Gaubert	5,3 % $FeCO_3$	3,09
Djebel Hadifa (Tunis)	1,716	1,523	Gaubert	etwa 6 % $FeCO_3$ und etwas $MnCO_3$	3,05
Pfitsch	1,723	1,53	Gaubert	bis etwa 17 % $FeCO_3$, 2 % $CaCO_3$	3,10
Saint Pandelon (schwarz)	1,7015	1,5175	Lacroix	94,08 % $MgCO_3$, 7,2 % $CaCO_3$	

Siderite.

Lokalität	ω	ε	Bestimmung von	$FeCO_3$	$MnCO_3$	$MgCO_3$	$CaCO_3$	Analytiker	Dichte
Camborne	1,8734–1,8722	1,6342–1,6310	Hutchinson	—	1,82	0,26	0,18		—
Ivigtut	1,872	1,634	Ford	95,9	4,1	—	—	Bradley	3,951
Ivigtut	1,871	1,631	Larsen	93,49	5,16	0,62	0,37	Wherry	3,94
Spokane	1,858	1,622	Larsen	93,16	Sp	1,83	5,13	Maider	3,84
Mine de Baigony (Basses-Pyrénées)	1,8416	1,62	Gaubert	89,08	1,9	7,56	--	Arsandaux	—
Roxbury (Conn.)	1,847	1,613	Ford	83,6	5,7	9,1	1,6	Bradley	3,793
Neudorf	1,849	1,615	Ford	77,2	15,8	6,6	0,4	Bradley	3,813
Bindt	1,838	1,603	Ford	76,8	4,7	17,9	0,6	Bradley	3,707
Saint Pierre d'Allevard	1,830	1,596	Ford	73,2	2,2	23,3	1,3	Bradley	3,638
	1,82	1,609	Gaubert	um 73	?	?	?	—	—
	1,8056	1,6012	Gaubert						
	1,7959	1,5982	Gaubert	—	variabel	variabel	variabel	—	—
Vizille	1,814	1,586	Gaubert	70,24	1,62	26,88	—	Berthier	—

Rhodochrosite (Dialogite).

Lokalität	ω	ε	Bestimmung von	$MnCO_3$	$FeCO_3$	$MgCO_3$	$CaCO_3$	Analytiker	Dichte
				etwa	etwa	etwa	etwa		
Vieille Aure	1,8194	1,6023	Gaubert	97,12	0,69	0,75	1,00	Grüner	—
	1,8135	1,5960							
	1,8100	1,5934							
Alicante (Colorado)	1,817	1,594	Larsen	95,72	1,87	0,68	0,50	Wherry	—
Gleiche Lokalität	1,7984	1,5983	Gaubert	?	?	?	?	—	—
	1,7978	1,5978							
	1,7930	1,5953							
	1,7941	1,5946							
Biersdorf	—	1,5973	Ortloff	93,08	7,12	?	?	Ortloff	—
Branchville (Connecticut)	1,8279	1,6057	Ford	80,27	20,14	—	0,84	Bradley	—

Smithsonit von Moresnet (nach Arsandaux mit 90,43 % $ZnCO_3$; 3,51 % $MnCO_3$) ergab Gaubert ungefähr $\omega = 1,872$, $\varepsilon = 1,612$. Ein Smithsonit von Laurium hatte $\varepsilon = 1,619$.

Mesitinspat von Traversella ergab folgende Resultate:

Nach Ford $\omega = 1,7878$, $\varepsilon = 1,5703$

bei einer Zusammensetzung von $FeCO_3 = 50,2$, $MgCO_3 = 49,8$ (Bradley).

Gaubert fand an Material derselben Lokalität:

$$\omega = 1{,}790 - 1{,}7632, \quad \varepsilon = 1{,}5950 - 1{,}5873.$$

Die Zusammensetzung ist offenbar wechselnd.

Gaubert prüfte insbesondere die Dolomit-Ankeritreihe nach der Formel von Mallard (Bestimmung der Brechungsindizes von Mischkristallen aus denen der Komponenten) und fand ziemlich gute Übereinstimmung.

Brechungsindizes und spezifisches Gewicht der eisenreichen Ankerite sind nahe denen von Breunerit und Magnesit. Eine Unterscheidungsreaktion ist dann folgende:

Man pulverisiert die Probe und erhitzt auf Rotglut. Nachher bringt man das kalzinierte Pulver auf einen Objektträger und setzt einen Tropfen Kobaltnitratlösung hinzu. Dolomit, Ankerit und Calcit geben sofort blaugrüne Färbung, Breunerit und Magnesit erst nach längerer Zeit.

Der eigentümliche Habitus der schwarzen Dolomitkristalle von Teruel (Teruelit) mit $\{40\bar{4}1\}$ und $\{0001\}$ wird auf kleine Beimengungen von $CaSO_4$ zurückgeführt.

Messungen von Spaltwinkeln ergaben an diesen Dolomitkristallen etwas abweichende Werte. Der analysierte (siehe Tabelle) wies 106° 18′ auf.

Über Winkeländerungen und Änderungen des Achsenverhältnisses mit der Temperatur geben folgende Untersuchungen von F. Rinne (Centralblatt für Mineralogie usw. 1914, S. 705—718) Auskunft.

1. Calcit von Island.

T in C°	Rhomboederwinkel	Achsenverhältnis
— 165°	74° 44′ 11″	1 : 0,8508
— 64	74 50 7	—
+ 20	74 56 47	1 : 0,8549
+ 198	75 12 50	—
+ 398	75 32 44	—
+ 596	75 53 31	1 : 0,8733

2. Dolomit von Sterzing mit 49,62% $CaCO_3$, 45,39% $MgCO_3$, 4,98% $FeCO_3$.

T in C°	Rhomboederwinkel	Achsenverhältnis
— 170°	73° 38′ 59″	1 : 0,8304
+ 22	73 45 18	1 : 0,8324
+ 409	74 5 18	—
+ 590	74 15 41	1 : 0,8419

3. Siderit von East Pool in Cornwall mit 96,34% $FeCO_3$, 2,52% $MnCO_3$, 0,69% $MgCO_3$.

T in C°	Rhomboederwinkel	Achsenverhältnis
— 165°	72° 59′ 51″	1 : 0,8184
— 60	73 3 7	—
+ 22	73 3 50	1 : 0,8194
+ 385	73 16 46	1 : 0,8235

4. Rhodochrosit von Diez in Nassau mit 97,83% $MnCO_3$, 1,79% $FeCO_3$, 0,61% Rückstand.

T in C°	Rhomboederwinkel	Achsenverhältnis
+ 16°	73° 4′ 8″	1 : 0,8147
+ 115	73 10 14	—
+ 212	73 15 38	1 : 0,8232

Rhodochrosit mit vorwiegendem $\{02\bar{2}1\}$ als Wachstumsform beschrieb A. F. Rogers (Am. Journ. of Science (4) vol XLVIII [1919], S. 443—450) von San Jose, Californien.

$CaCO_3$ Aragonit.

Nach Th. Liebisch und H. Rubens (loc. cit. bei Zinkblende) und Cl. Schaefer, M. Schubert (Ann. d. Phys. Bd. 50, 1916, S. 283—338) findet man im Ultraroten folgende Reflexionsmaxima und Dielektrizitätskonstanten für $\lambda = 300$. Benutzt wurde Aragonit von Bilin.

	Reflexionsmaxima	D_{300}
n_α	11,55 μ, 36,5 μ, (50 μ), 85 μ	6,7
n_β	6,46 μ, 6,70 μ, 14,17 μ, 36,5 μ, (50 μ), 100 μ	10,5
n_γ	6,65 μ, 14,06 μ, 34 μ, (50 μ), 88 μ	7,6

Unter Pressung bis 6000 Atmosphären entstehen nach A. Johnson und K. Veit Translationen nach (010) mit [100] als Translationsrichtung. Gelblicher Aragonit von Bilin ergab E. Marbach (loc. cit. bei Monohalogenide) folgende optische Daten.

T	λ in $\mu\mu$	n_α	n_β	n_γ	$2V$ bei 25°
22° für	471,3	1,5356	1,6912	1,6965	18° 26′
n_α	501,6	1,5337	1,6880	1,6930	18 22
15° für	587,6	1,5301	1,6810	1,6859	18 12
n_β und n_γ	706,5	1,5265	1,6748	1,6796	18 10
127° für	471,3	1,5346	1,6889	1,6938	—
n_α	501,6	1,5328	1,6852	1,6900	—
115° für	587,6	1,5289	1,6782	1,6830	—
n_β und n_γ	706,5	1,5261	1,6723	1,6769	—
210° für	471,3	1,5332	1,6860	1,6906	—
n_α	501,6	1,5316	1,6823	1,6867	—
240° für	587,6	1,5279	1,6753	1,6796	—
n_β und n_γ	706,5	1,5250	1,6693	1,6734	—
340° für	471,3	1,5219	1,6839	1,6881	—
n_α	501,6	1,5199	1,6800	1,6843	—
320° für	587,6	1,5162	1,6731	1,6772	—
n_β und n_γ	706,5	1,5132	1,6669	1,6709	—

Oberhalb 425° fand dann die Umwandlung in Calcit statt, und da Aragonit monotrop ist, sind vielleicht auch die hier gefundenen Werte für tiefere Temperaturen nicht streng reproduzierbar.

$BaCO_3$ Witherit, $SrCO_3$ Strontianit.

Cl. Schaefer und M. Schubert (Ann. d. Phys. Bd. 50, 1916, S. 283—338) fanden bei Witherit und Strontianit für unpolarisierte Schwingungen Reflexionsmaxima bei 6,85 bzw. 6,78 μ, bei 11,61 bzw. 11,62 μ und bei 14,48 bzw. 14,28 μ. Th. Liebsich und H. Rubens geben für Witherit noch an ∥ Vertikalachse Maximum (? doppelt) bei 56 μ, ⊥ zur Vertikalachse bei $46\frac{1}{2}$ μ (? doppelt). Für Schwingungen ∥ Vertikalachse ist $D_{300} = 7{,}3$, für Schwingungen ⊥ dazu 7,5.

$PbCO_3$ Cerussit.

Reflexionsmaxima im Ultraroten und Dielektrizitätskonstanten für $\lambda = 300\,\mu$. (Liebisch-Rubens, Schaefer-Schubert loc. cit. bei Zinkblende und bei Witherit).

	Reflexionsmaxima			D_{300}
n_α	12,00 μ	64 μ	94 μ	24,2
n_β	7,04 μ	64 μ		25,0
n_γ	7,28 μ	64 μ		26,3

Die optischen Verhältnisse, insbesondere die Dispersion der Achsenebenen für verschiedenes λ, untersuchte M. P. Sève (Bull. Soc. franç. de Minéralogie XLIII [1920], S. 9—22). Vom sichtbaren Spektrum bis zu $\lambda = 415\,\mu\mu$ ist (010) Achsenebene, mit steigendem λ nimmt der Achsenwinkel zu. Für $\lambda < 415\,\mu\mu$ ist (100) Achsenebene. Für $\lambda = 415\,\mu\mu$ wird Cerussit optisch einachsig mit $n_\gamma = n_\beta$. Kurvenmäßige Darstellung erläutert die Beziehungen.

Schöne Kristallisationen von Cerussit untersuchte H. Buttgenbach (Bull. Soc. franç. de Minéralogie XLIII [1920], S. 24—67). Sie stammen aus den Sidi Amor Massiv von Slata (Tunis). Folgende Formen wurden konstatiert und goniometrisch untersucht:

{001}, {100}, {010}, {012}, {011}, {032}, {021}, {031}, {041}, {051}, {130}, {110}, {112}, {111}, {102}, {211}, {122}, {346}, {3.12.18}, {10.3.18}.

Die Kristalle zeigen öfters ungleiche Endflächen.

Die Messungen stimmen gut mit dem Kokscharowschen Achsenverhältnis überein. Aus Winkeln der Form {110} = 62° 45′ 50″ und der Form {012} = 39° 40′ berechnet sich speziell $a : b : c = 0{,}60997 : 1 : 0{,}723005$.

Zwillinge nach (130) und (110) sind häufig und wurden in großen Kristallen mit einem Gewicht bis zu 175 g angetroffen.

Die Zwillinge nach (110) sind nach (010) abgeplattet, sie sitzen gewöhnlich auf Bleiglanz in Form von Rädern.

Vom Wiesloch in Baden beschrieb W. Wagner-Klett (Jahresber. u. Mitt. oberrhein. geol. Ver. N. F. 7 [1918], S. 36) Cerussit mit {010}, {110}, {130}, {012}, {011}, {021}, {111}, verzwillingt nach (110).

$5\,SrCO_3 \cdot 4\,(Ce, La, Di)_2(CO_3)_3 \cdot (Ce, La, Di)_2O_3$ Ambatoarinit.

Beschrieben von A. Lacroix (Bull. Soc. franç. de Minéral. vol 38 [1915], S. 265—271). Dem begleitenden Coelestin sehr ähnlich, auch optisch negativ, stark doppelbrechend.

Das Mineral stammt von Ambatoarina auf Madagaskar und findet sich in Adern eines metamorphen Kalkes zusammen mit Calcit, Coelestin, Quarz, Ägirin, Biotit, Apatit, Bleiglanz, Mikroklin, Monazit.

Analyse: $CO_2 = 25{,}4\%$, $Ce_2O_3 = 34{,}1\%$ $(La, Di)_2O_3 = 22{,}7\%$, $SrO = 17{,}8\%$.

Doppelbrechung um 0,08. $n_\alpha > 1{,}658$. Optisch zweiachsig negativ. Optische Achsenebene parallel (010). Vermutlich rhombisch.

Wasserhaltige Karbonate mehrwertiger Metalle.

Uranothallit und Liebigit

sollen nach E. Larsen (Am. Mineralogist vol 2 [1917], S. 87) vermutlich identisch sein.

Optische Eigenschaften: Optisch +. $2V = 42°$. $\varrho > v$.

$n_\alpha \perp$ Spaltfläche. $n_\alpha = 1{,}500$; $n_\beta = 1{,}503$; $n_\gamma = 1{,}537$.

Basische Karbonate und analoge halogenhaltige Verbindungen mehrwertiger Metalle.

$2\,ZnCO_3 \cdot 3\,Zn(OH)_2$ Hydrozinkit.

An Hand ausgedehnter Untersuchungen, die sich auf die Vorkommnisse von Buggeru (Sardinien), Raibl (Kärnthen), Santander (Spanien), Comillas (Spanien), S. Giovanni di Monte Poni (Sardinien), Masua (Sardinien) beziehen, weist C. Perrier (Atti d. Soc. Italiana di Scienze Naturali vol LIV [1915]) nach, daß obige Formel dem kristallisierten Hydrozinkit zukommt. Im kolloidalen Zustand ist oft mehr $Zn(OH)_2$ beigemischt.

$4\,MgO \cdot 3\,CO_2 \cdot 4\,H_2O$ Hydromagnesit.

F. Zambonini (Memorie p. servire a descr. d. Carta geol. d'Italia vol VII, II. Teil, Rome 1919) wies Hydromagnesit und Hydrodolomit in Hohlräumen von Kalkblöcken, die im Tuff der Campania Italiens eingeschlossen sind, nach. Es handelt sich um faserige Aggregate oder Globulite. Der Hydromagnesit zeigt $\|$ der Faserrichtung n_β.

Zambonini vermutet, daß der Giorgiosit von Lacroix nichts anderes als Hydromagnesit sei.

$CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$ Malachit.

Nach Schaefer und Schubert (loc. cit. bei Witherit) und Liebisch und Rubens (loc. cit. bei Zinkblende), treten parallel der Faserrichtung als $\| n_\alpha$ Reflexionsmaxima bei 12 μ und 14 μ auf. Senkrecht zu dieser Richtung schwingende Wellen zeigen Maxima bei 7 μ und 14 μ. Außerdem treten noch ein scharfes Maximum bei etwa 34 μ und ein flaches bei 70—80 μ auf (μ bezieht sich auf die Wellenlänge). Es ist $D_{300\mu}$ als Mittelwert 7,2. Bei nicht polarisierten Schwingungen nahmen Schaefer und Schubert Maxima bei 6,64 μ, 7,16 μ, 9,64 μ, 11,56 μ, 12,14 μ und 13,32 μ wahr. Azurit wies solche bei 7,00 μ, 10,54 μ, 11,92 μ, 14,16 μ auf.

$2CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$ Azurit.

(Über Reflexionsmaxima siehe Malachit.)

Optische Eigenschaften des Azurites von Broken Hill, Australien und Butte, Montana nach H. E. Merwin (Journal Wash. Acad. of Sc. IV [1914], S. 253—254).

$$n_\alpha \text{ für } D = 1{,}730 \pm 0{,}002; \quad n_\beta \text{ für } D = 1{,}758 \pm 0{,}003;$$
$$n_\gamma \text{ für } D = 1{,}838 \pm 0{,}003;$$
$$n_\alpha \text{ für } \lambda = 671\, \mu\mu = 1{,}719; \quad n_\alpha \text{ für } \lambda = 486\, \mu\mu = 1{,}756.$$

$2V$ approx. $= 68^\circ$. Geringe horizontale Dispersion.

Schöne Azuritkristalle von Gonnesa (Prov. Cagliari) Sardinien in Sandstein vorkommend beschrieb F. Balzac (R. Ac. della Sc. di Torino 1919/20 vol LV). Habitus der Kristalle variabel tafelig $\{001\}$ oder verlängert nach c-Achse und tafelig nach $\{100\}$.

Konstatiert wurden folgende Formen: $\{100\}$, $\{001\}$, $\{010\}$, $\{101\}$, $\{\bar{1}01\}$, $\{\bar{2}01\}$, $\{\bar{3}02\}$, $\{110\}$, $\{021\}$, $\{221\}$, $\{\bar{2}25\}$ und neu $\{032\}$.

Die Winkelwerte gehen aus folgender Tabelle hervor. Die berechneten Werte beziehen sich auf das von E. Manasse an Azurit von Calabona bei Alghero bestimmte Achsenverhältnis

$$a:b:c = 0{,}85755:1:0{,}88803; \quad \beta = 87^\circ 41'.$$

Die c-Achse ist halb so groß angenommen wie in Groths Chemischer Kristallographie.

	Gemessen:	Berechnet:
(001):(101)	= 44° 37′	44° 48′
(001):($\bar{1}$01)	= 47 8	47 12
(001):($\bar{2}$01)	= 66 8	66 7
(001):(302)	= 59 7	58 52
(001):(110)	= 88 9	88 14
(001):(021)	= 60 27	60 36
(001):($\bar{2}$21)	= 68 10	68 19
(001):($\bar{2}$25)	= 29 0	29 ½
(001):(100)	= 87 40	87 41
(100):(101)	= 42 58	42 53
(100):(10$\bar{1}$)	= 45 11	45 7
(100):(20$\bar{1}$)	= 26 12	26 12
(100):(30$\bar{2}$)	= 33 15	33 26½
(100):(110)	= 40 26	40 35½
(100):(032)	= 88 36	88 36½
(110):(032)	= 57 28	57 24½

An natürlichen Azuritkristallen von der Copper Queen Mine, Arizona (I) und von Broken Hill, N. S. W. (II) bestimmte Aminoff (Arkiv för Kemi, Mineralogi o Geologi, Bd. 7, Nr. 17, 1919) folgende Elemente:

$$\text{I} \quad a:b:c = 0{,}8561:1:0{,}8842; \quad \beta = 92^\circ 25'$$
$$\text{II} \quad a:b:c = 0{,}8563:1:0{,}8850; \quad \beta = 92\ 19$$

Dabei wurden vom Fundort I neu die Formen $\{\bar{2}43\}$ und $\{212\}$ konstatiert

$$\text{für } \{\bar{2}43\} \text{ ist } \varphi = 28^\circ 45', \quad \varrho = 53^\circ 24',$$
$$\text{» } \{212\} \text{ » } \varphi = 68\ 27, \quad \varrho = 48\ 55.$$

Die c-Achse ist ebenfalls halb so groß angenommen, wie in Groths Chemischer Kristallographie.

$2MgCO_3.5Mg(OH)_2.2Cr(OH)_3.4H_2O$ Stichtit.

Ein Mineral aus dem Serpentin der Mine Adélaide bei Dundas an der Westküste Tasmaniens. Farbe: Lila, nach Raddes Farbenskala-Kardinalton 22 violett. Dichte = 2,16. Härte ungefähr $1\frac{1}{2}$. Habitus schuppig mit pinakoidaler Spaltbarkeit. Glanz weniger lebhaft als bei Glimmer, etwas ölig. Optisch einachsig oder zweiachsig mit kleinem Achsenwinkel. Doppelbrechung negativ. Mittlerer Brechungsindex 1,542. $\omega - \varepsilon = 0,026$. Pleochroismus schwach, maximale Absorption parallel n_γ. Analysen von L. Hezner und A. S. Wesley führen auf die Formel $Cr_2O_3.7MgO.2CO_2.12H_2O$ oder $2Cr(OH)_3.5Mg(OH)_2.2MgCO_3.4H_2O$.

Nach Poitevin und Grahem kommt das Mineral auch im Serpentin der Megantic Mine im Black Lake Area vor.

Daten nach: L. Hezner (Centralblatt f. Mineralogie 1912, S. 569—571) und W. F. Peterd (Geol. Surv. Rec. No. 2. Dep. of Mines Tasmania 1914).

$PbCO_3.PbCl_2$ Phosgenit.

Nach O. Mügge (Neues Jahrb. 1914, I, S. 43—51) entstehen bei Druck mit einem abgerundeten Stift auf Spaltstücke ∥ (001) in Richtung der Hauptachse Translationen:

$$T = \{110\}, \qquad t = [001].$$

Damit steht die Biegsamkeit um Richtungen senkrecht zur Hauptachse im Zusammenhang.

Bräunlichen Phosgenit auf Bleiglanz fand H. Buttgenbach im Massiv de Slata von Tunis (loc. cit. bei Cerussit). Optisch einachsig +.

Näher beschrieben wurde von V. Goldschmidt und E. Thomson (Am. Mineralogist, vol V, 1920, S. 131—132) brauner Phosgenit mit metallartigem Diamantglanz von Tsumeb, Südwestafrika. Beobachtete Formen {001}, {010}, {120}, {011}, {021}, {111}, {121}, {013}, {041}, wovon die letztere neu.

Für (041) $\varphi = 180^\circ 01'$ bzw. $270^\circ 02'$ $\varrho = 77^\circ 15'$ bzw. $77^\circ 20'$.

$MgCO_3.Na_2CO_3.NaCl$ Northupit.

Reflexionsmessungen im Ultraroten (Cl. Schaefer und M. Schubert, Ann. d. Phys. (IV) Bd. 50, 1916, S. 283—338) ergaben Reflexionsmaxima bei 6,82 μ; 11,46 μ; 14,14 μ.

Bei der Redaktion zur Anzeige eingegangene Einzelschriften.

Jowa Geological Survey. Volume XXV. Annual Report, 1914 with accompanying papers. Des Moines 1916. Enthält 627 Seiten mit vielen Illustrationen. Folgendes ist der Inhalt dieses bemerkenswerten Jahrbuches.

1. Administrative Report, by the Director.
2. Mineral Production for 1913 and 1914, by George F. Kay.
3. The Iron Ore Deposits near Waukon, Jowa, by Jesse V. Howell.
4. Pleistocene History of Jowa River Valley, North and West of Jowa City in Johnson County, by M. M. Leighton.
5. Trilobites from the Maquoketa Beds of Fayette County, Jowa, by Arthur Ware Slocom.
6. The Origin of Dolomite, by Francis M. Van Tuyl. (Eine für die Frage nach der Entstehung des Dolomites wichtige Arbeit.)
7. Physical Features and Geologic History of des Moines Valley, by James H. Lees.

Cretaceous and cenozoic Echinoidea of the Pacific coast of North America by William S. W. Key, University of California Publications in Geology, vol. 12, S. 23—236. University of California Press Berkeley 1920.

Ein mit Tafeln wundervoll ausgestattetes Buch über die Echinoiden der pazifischen Küste von Nordamerika. Es zerfällt in einen allgemeinen und in einen speziell systematischen Teil.

Übungsbeispiele aus der unorganischen Experimentalchemie von Heinrich Biltz und Wilhelm Biltz. Verlag von Wilhelm Engelmann in Leipzig, 1920, 3. und 4. Auflage.

Neuerdings verbesserte Auflage des bekannten präparativ chemischen Übungsbuches, das auch für den Kristallographen eine Menge wissenswerter Angaben über die Herstellung bestimmter chemischer Verbindungen enthält. 246 Seiten und 26 Textfiguren.

Anleitung zur mineralogischen Bodenanalyse von Dr. Franz Steinriede. 2. Auflage. Verlag von Wilhelm Engelmann in Leipzig, 1921, 238 Seiten und 106 Abbildungen.

Reich an Hilfstabellen zur Bestimmung der Bodenmineralien nach den verschiedensten Kennzeichen.

Sammlung Göschen. Nr. 846. **Geologie** von Prof. Dr. Edgar Dacqué. **II. Stratigraphie.** Vereinigung wissenschaftlicher Verleger Walter de Gruyter & Co., Berlin W. 10 und Leipzig. 135 Seiten mit 56 Abbildungen und 7 Tafeln.

Allgemein verständliche Einführung in die Formationslehre.

Formale Stereochemie einiger wichtiger Kohlenwasserstoffe von Dr. A. Schleicher. R. Oldenbourg Verlag Berlin-München, 1917 (29 Seiten, 25 Abbildungen).

Versuch den Bau stereochemischer Formeln mit der Kristallographie entnommenen Begriffen zu veranschaulichen.

Die Auskunft. 8—9. **Anorganische Chemie mit Anhang: Mineralogie** von Dr. L. Hunke. Heidelberg Verlag von Willy Ehrig. 144 Seiten.

Soll in Form eines Lexikons über die wichtigsten Begriffe aus den zwei Gebieten Auskunft geben. Beispiel:

Quadratisches System (quadratischer Querschnitt). Tetragonales System. Drei aufeinander senkrecht stehende Achsen, von denen zwei gleich sind. Fünf Symmetrieebenen. Grundformen: Pyramide, spitzere und stumpfere Pyramiden, Prisma, ditetragonales Prisma, Pyramide und Prisma zweiter Stellung, Basis. Dazu Kombinationen.

Gold und Kohle in Wechselbeziehung zum Weltäther von Dr. R. Rüther. Verlag und Druck von R. Heydeck, Paderborn 1920. (8 Seiten.)

Folgendes sei zitiert: Ist O das Licht, so ist C gewissermaßen sein Schatten, wie Kraft und Schwerkraft, Welt und Gegenwelt bestehen. CH_4 wäre seiner Natur nach als ein kläglich mißlungener Versuch zu bezeichnen, den Sauerstoff nachzuäffen, wie HCN sozusagen eine Parodie auf Wasser und CS_2 eine solche zur Luft bildet.

Elemente der chemischen und physikalischen Kristallographie von Paul Groth. München und Berlin, R. Oldenbourg, 1921. V, 363 S., 4 Tafeln, 962 Textfiguren und 25 Stereoskopbilder. »Die gesamte Kristallkunde, d. h. die Kenntnis der physikalischen und geometrischen Eigenschaften der kristallisierten Stoffe und deren gesetzmäßige Beziehungen zueinander und zur chemischen Konstitution bildet ein besonderes Fach im Gebiet der physikalisch-chemischen Wissenschaften.« Dieser Satz aus dem Vorwort bietet das Programm des Buches, das Programm auch unserer von Groth begründeten und lange Jahre geleiteten Zeitschrift.

Das Buch zerfällt in vier Teile: 1. Physikalische Kristallographie. Allgemeiner Teil. 2. Physikalische Kristallographie. Spezieller Teil. 3. Chemische

Kristallographie. 4. Anhang: Anleitung zur Kristallbestimmung. Erster und dritter Teil geben einen Überblick über allgemeine physikalische und chemische Gesetzmäßigkeiten im Kristallreich. Im dritten Teil konnte eine Menge morphologischer Beziehungen erwähnt werden, die erst durch Groths Zusammenstellungen als solche erkannt wurden. Der Hauptwert des Buches liegt aber im zweiten Teil. Er enthält nach Kristallklassen geordnet die wesentlichen Eigenschaften aller wichtigen natürlichen und künstlichen kristallisierten Stoffe. Es ist ein außerordentlich erwünschter Auszug aus dem fünfbändigen Handbuch der »Chemischen Kristallographie«, teilweise erweitert durch neue Untersuchungen und reichlich illustriert. So ergänzt das Buch in vorzüglicher Weise die Lehrbücher der Chemie.

Mineralogische Preisaufgabe der Fürstl. Jablonowskischen Gesellschaft zu Leipzig.

Die Gesellschaft wünscht eine kritische Übersicht der bisherigen Erfahrungen über die physikalisch-chemischen Verhältnisse der »Feldspat-Vertreter« sowie eine Vertiefung und Weiterführung der Erkenntnis in obiger Hinsicht, sei es durch Ausarbeitung von Zustandsdiagrammen, sei es durch kristallstrukturelle Studien. Einlieferung bis zum 31. Oktober 1923. Preis 2000 ℳ. Etwaige Anfragen an Prof. F. Rinne, Leipzig, Mineral. Inst. Talstr. 38.

XII. Die Kristallformen der Bromoseleniate und -telluriate der aliphatischen Amine mit Rücksicht auf ihr Verhältnis zu den entsprechenden Platinaten.

Von

Peter Maier in Erlangen.

(Mit 32 Textfiguren.)

Einleitung.

Benützte Literatur:

A. Ries, Die Kristallformen der Chloroplatinate der aliphatischen Amine. Zeitschr. f. Krist. u. Min. 1902, **36**.

Ders., Beiträge zur Polymorphie in der Reihe der Chloroplatinate und -stannate. Zeitschr. f. Krist. u. Min. 1904, **39**, 49—78.

Norris und Mommers, Isomorphie von Selen und Tellur. Am. Chem. Journ. 1900, 23.

Victor Lenher, Bestimmung des Atomgewichtes von Selen durch Analysis von Ammoniumbromoseleniaten. Journ. of Am. Chem. Soc. 1898, 20.

A. Ries, Chemisch-kristallographische Untersuchung der Chloro- und Bromoplatinate und -stannate der quaternären Ammoniumbasen. Zeitschr. f. Krist. u. Min. 1911, **49**.

Die Chloro- und Bromoplatinate der aliphatischen Amine sind in bezug auf ihre Isomorphie- und besonders Polymorphieverhältnisse eingehend untersucht worden von Dr. Ries (Zeitschr. f. Krist. 1902, **36**, 321ff.; 1904, **39**, 49—78). Die ganz analog zusammengesetzten Seleniate und Telluriate haben eine ausführliche Untersuchung nach den oben genannten Beziehungen noch nicht gefunden. Norris und Mommers haben in einer Abhandlung über Isomorphie von Selen und Tellur sich mit einer Anzahl der hier in Betracht kommenden Salze, z. B. $SeBr_6[NH_2 . CH_3 . CH_3]_2$ beschäftigt, jedoch ohne sich auf die kristallographische Untersuchung derselben einzulassen, während V. Lenher in einer Arbeit über Bestimmung des Atomgewichtes von Selen einige Seleniate der aliphatischen Amine ausschließlich in chemischer Hinsicht zum Gegenstand seiner Untersuchung gemacht hat.

Die Seleniate und Telluriate der aliphatischen Amine sind deswegen von besonderem Interesse, weil das im Vergleich zu den Elementen der *Pt*-Gruppe bedeutend niedrigere Atomgewicht des säurebildenden Elementes (*Se* und *Te*) von vornherein die Annahme rechtfertigt, daß manche in der morphotropen Reihe der Platinate und Stannate noch vorhandene Lücke ausgefüllt und manche noch ungeklärte Beziehungen, namentlich in morphotropischer Hinsicht eine Aufhellung erfahren könnten. Die vorliegende Arbeit wird wiederholt auf solche Ergebnisse hinweisen können.

Die ursprüngliche Absicht dieser Arbeit, ausschließlich *Se*- und *Te*-Salze darzustellen und in kristallographischer Hinsicht mit den *Pt*-Salzen zu vergleichen, wurde bald aufgegeben, da es sich in vielen Fällen als nützlich erwies, den Vergleich der *Se*- und *Te*-Salze mit den *Pt*-Salzen nicht direkt, sondern durch Vermittelung der *Sn*-Salze durchzuführen. Da die Isomorphie der *Sn*- mit den *Pt*-Verbindungen vom Typus $MBr_4 . 2RBr$ fast durchweg als erwiesen gelten kann, ist der Schluß berechtigt: Wenn ein *Se*- oder *Te*-Salz mit dem entsprechenden *Sn*-Salz isomorph ist, so ist es auch mit dem entsprechenden *Pt*-Salz isomorph.

Was die Darstellung der Seleniate schwierig machte, war der Umstand, daß sie leicht zur Zersetzung neigen, insbesondere beim Erwärmen der Lösung. Es gelang infolgedessen nur ganz selten aus dem sog. schwedischen Topf einwandfreie Kristallisationen zu erhalten, da sich fast immer ein Teil der Substanz unter Abscheidung von rotbraunem Selen zersetzte. Dadurch war aber die Gefahr nahe gerückt, daß statt der beabsichtigten Verbindungen andere von komplizierter Zusammensetzung entstanden, wozu die Selen- und Tellursalze große Neigung besitzen, wie Norris und Mommers durch Versuche gezeigt haben. — Ferner erwiesen sich die Selensalze durchweg als ziemlich stark hygroskopisch, so daß auch die bestausgebildeten Kristalle vor dem Goniometer bald ihren Glanz verloren und zu weiteren Messungen unbrauchbar wurden. Doch konnte dieser Mangel durch Messung mehrerer Individuen meist ausgeglichen werden. — Der in den letzten zwei Jahren chronisch gewordene Gasmangel machte eine Verwendung des sog. schwedischen Topfes, abgesehen von den Seleniaten, zu Kristallisationsversuchen auch bei den übrigen Salzen unmöglich. Dies hatte zur Folge, daß ich einerseits von manchen Salzen gewisse, bei höherer Temperatur beständige Modifikationen nicht makroskopisch erhalten konnte; andererseits war ich dadurch eines Mittels beraubt, größere Kristalle zu züchten, die zur einwandfreien Feststellung der Spaltbarkeit dienen konnten; es mußten infolgedessen bei manchen Salzen die Angaben über Spaltbarkeit und optische Orientierung unterbleiben, da die kleinen, durch Verdunstung erhaltenen Kristalle eine sichere Bestimmung dieser Verhältnisse nicht ermöglichten.

Bestimmungen von Umwandlungspunkten waren mir leider in Ermanglung eines Erhitzungskastens nicht möglich.

Die im Nachfolgenden beschriebenen Seleniate und Telluriate wurden in der Weise dargestellt, daß ich SeO_2 bzw. TeO_2 in Bromwasserstoffsäure vom spez. Gew. 1,38 löste, zu dieser Lösung das berechnete Quantum Alkylbromid setzte. Der entstehende Niederschlag wurde mit HBr-haltigem Wasser gelöst.

Die vorliegende Untersuchung wird sich in zwei Teile gliedern, deren erster die Beschreibung der einzelnen Salze, beginnend mit Ammoniumbromoseleniat umfaßt. Der 2. Teil wird die gefundenen Ergebnisse mit den bereits feststehenden Resultaten in der Reihe der Chloro- und Bromoplatinate zu vergleichen und darnach das Verhältnis der Seleniate und Telluriate zu den Platinaten in Rücksicht auf Polymorphie und Isomorphie festzustellen haben.

Ammoniumbromoseleniat.

$SeBr_6[NH_4]_2$.

Spez. Gew. 3,3266 Lenher (Journ. of Am. Chem. Soc. 1898).

Regulär.

Das in kaltem, mit HBr angesäuertem Wasser ziemlich schwerlösliche Salz schied sich beim Verdunsten in großen Oktaedern ab, selten waren Kombinationen von {111} und {100}.

Die Kristalle verwachsen oft miteinander nach {111}. Die gleiche Fläche zeigt deutliche Spaltbarkeit.

Das Salz ist nur in dünnen Blättchen durchsichtig mit tiefroter Farbe, im auffallenden Lichte erscheinen die Kristalle dunkel stahlgrau.

Methylammoniumbromoseleniat.

$SeBr_6[NH_3.CH_3]_2$.

Spez. Gew. 2,901 bei 17° C.

Trigonal rhomboedrisch (pseudosymmetrisch).

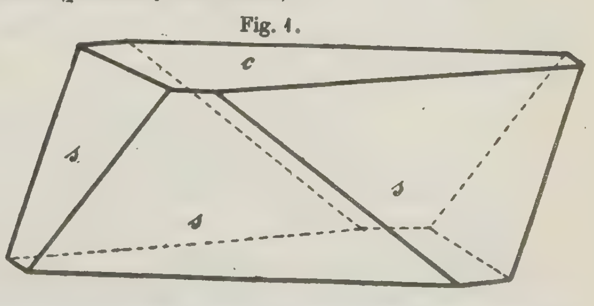
$\alpha = 81°3\frac{1}{2}'$.

(Hexagonal.

$a : c = 1 : 1,5251$.)

An Formen wurden beobachtet: c{111} bzw. {0001}, r{100} bzw. {10$\bar{1}$1}, s{11$\bar{1}$} bzw. {02$\bar{2}$1}.

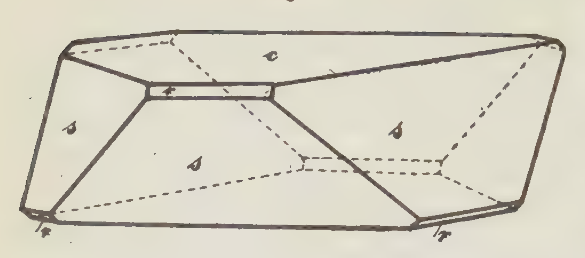
Fig. 1.



Die Kristalle waren dicktafelig nach c{111}; manchmal waren auch c und s im Gleichgewicht ausgebildet (Fig. 1), r{100} fand sich nur bei ver-

hältnismäßig wenigen Individuen und da nur sehr untergeordnet ausgebildet (Fig. 2). *r* lieferte bei der Messung nur schlechte Reflexe, während *s* und besonders *c* klare, aber infolge zahlreicher Knikkungen vielfache Spiegelbilder lieferten.

Fig. 2.



	Beobachtet:	Berechnet:
$c:s = (111):(11\bar{1}) = (0001):(02\bar{2}1) =$	*74° 9′	—
$s:s = (11\bar{1}):(1\bar{1}1) = (02\bar{2}1):(2\bar{2}01) =$	112 45	112°50′
$r:s = (100):(11\bar{1}) = (10\bar{1}1):(02\bar{2}1) =$	56 22	56 25
$c:r = (111):(100) = (0001):(10\bar{1}1) =$	60 18	60 24½
$r:s = (100):(1\bar{1}\bar{1}) = (10\bar{1}1):(20\bar{2}\bar{1}) =$	45 43	45 26½

Sehr vollkommene Spaltbarkeit besteht nach $c\{111\}$, deutliche nach $s\{11\bar{1}\}$.

Doppelbrechung negativ und kräftig. Spaltblättchen nach $c\{111\}$ zeigen auch bei gekreuzten Nikols keine Auslöschung. Im parallelen Licht zeigten sich auf Spaltblättchen nach $c\{111\}$ zweiachsige Lamellen in Form einer Gitterstruktur, die miteinander Winkel von etwa 60° bildeten. Die abwechselnd einachsigen und zweiachsigen Partien solcher Spaltblättchen, wie sie im Konoskop zu erkennen sind, deuten auf polysymmetrische Zwillingsbildung hin, deren Anordnung in Form kristallinischer Pakete die optischen Erscheinungen nach der Theorie Mallards zu erklären vermag, wie genauer bei dem folgenden Salz gezeigt wird, an dem die gleichen Erscheinungen auftreten.

Beim Erwärmen konnte ich eine quantitative Zunahme der optisch einachsigen Partien beobachten. Versuche, durch Abkühlung auf etwa — 20° C eine vollständige Umwandlung in die zweiachsige Modifikation herbeizuführen, waren ergebnislos.

Methylammoniumbromostannat.

$SnBr_6[NH_3 . CH_3]_2$.

Spez. Gew. 2,974 bei 16.5° C.

Trigonal rhomboedrisch. $\alpha = 82°30'$.

(Hexagonal. $a:c = 1:1,4751$.)

Das Salz zeigte die gleichen Formen, wie das eben beschriebene Selensalz, nämlich $c\{111\}$, $r\{100\}$, $s\{11\bar{1}\}$, und die gleiche dicktafelige Ausbildung nach $c\{111\}$ (Fig. 1 und 2). Aus einer zufälligen Mischung der

Lösung mit der Lösung von Dimethylammoniumbromostannat erhielt ich Kristalle, an denen c, r und s vollkommen im Gleichgewicht ausgebildet waren, so daß sie der regulären Kombination: Oktaeder mit Hexaeder täuschend ähnlich sahen.

	Beobachtet:	Berechnet:
$c:s = (111):(11\bar{1}) =$	73° 44′	73° 38½′
$c:r = (111):(100) =$	*59 35	—
$r:s = (100):(11\bar{1}) =$	56 31	56 12

Spaltbarkeit ist vollkommen nach $c\{111\}$, sehr deutlich nach $s\{11\bar{1}\}$; der Charakter der Doppelbrechung, ebenso wie beim vorigen Salz negativ.

Spaltblättchen nach $c\{111\}$, ließen im parallelen polarisierten Licht ein Gittersystem von Zwillingslamellen erkennen, die einander unter etwa 60° kreuzten. Im Konoskop erwiesen sich diese Lamellen als zweiachsig mit negativem Charakter der Doppelbrechung und zeigten alle Erscheinungen, wie sie Mallard für Pakete doppeltbrechender Kristallplatten abgeleitet hat. Dieses Salz besteht also, wie das vorige aus zweiachsigen Lamellen, die sich unter etwa 60° kreuzen. An den Kreuzungsstellen dieser Lamellen zeigte sich das Bild eines einachsigen Kristalls, ganz in Übereinstimmung mit den Erscheinungen einer nach Mallards Theorie konstruierten Reuschschen Glimmerkombination. Das weitere, mit der eben genannten Glimmerkombination übereinstimmende Verhalten des Salzes, wonach Spaltblättchen nach $c\{111\}$ im parallelen Licht keine Auslöschung zeigen, könnte als Anhaltspunkt dafür dienen, daß die zweiachsigen Lamellen keine Dispersion der Hauptschwingungsrichtungen aufweisen, somit nicht dem monoklinen, sondern rhombischen System angehören würden.

Beim Erwärmen auf 186°—188° wandeln sich die Spaltblättchen in eine optisch einachsige Modifikation um, deren Kristallstruktur sich aber von der im vorausgehenden beschriebenen (durch wiederholten Aufbau aus unter 60° sich kreuzenden zweiachsigen Lamellen) unterscheidet, da beim Umwandlungspunkt (186°) starke Volumenänderung eintritt, die bisweilen zur Zerreißung des Kristalls führt. Rückumwandlung in die zweiachsige, pseudotrigonale unter Wiederauftreten der Lamellensysteme findet bei 180°—174° C statt (Ries).

Äthylammoniumbromoseleniat.

$SeBr_6[NH_3 . C_2H_5]_2$.

Ditrigonal skalenoedrisch. $\alpha = 93° 7'$.

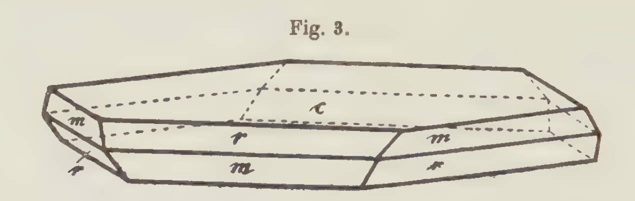
(Hexagonal $a:c = 1:1,1259$).

Beobachtete Formen: $c\{111\}$ bzw. $\{0001\}$, $r\{100\}$ bzw. $\{10\bar{1}1\}$, $m\{2\bar{1}\bar{1}\}$ bzw. $\{10\bar{1}0\}$.

Die Kristalle waren durchweg sehr dünntafelig nach $c\{111\}$ (Fig. 3). $c\{111\}$ zeigte parallel zu den Kanten des Hexagons zahlreiche Knickungen,

die ähnlich wie bei den beiden vorhergehenden Salzen eine polysymmetrische Zusammensetzung aus Lamellen erweisen.

Fig. 3.



	Beobachtet:	Berechnet:
$c:r = (111):(100) = (0001):(10\bar{1}1) =$	*52° 26′	—
$c:m = (111):(2\bar{1}\bar{1}) = (0001):(10\bar{1}0) =$	90 1	90° 0′
$m:r = (2\bar{1}\bar{1}):(100) = (10\bar{1}0):(10\bar{1}1) =$	37 34	37 34

Spaltbarkeit vollkommen nach $c\{111\}$; Charakter der Doppelbrechung negativ. Optische Anomalien waren nicht zu beobachten, auch nicht bei Temperaturen um 0° C.

Äthylammoniumbromostannat.

$SnBr_6[NH_3 . C_2H_5]_2$.

Hexagonal.

Die Kristalle lieferten, gleichviel, ob sie aus wässeriger oder alkoholischer Lösung erhalten wurden, stets nur Formen, welche Basis $\{0001\}$ und Prisma $\{11\bar{2}0\}$ entwickelt hatten; eine Bestimmung des Achsenverhältnisses war daher unmöglich.

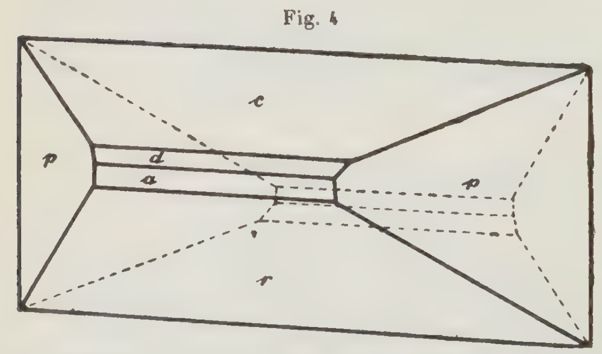
Spaltbarkeit nach $\{0001\}$ vollkommen.

Optisch negativ.

n-Propylammoniumbromoseleniat.

$SeBr_6[NH_3 . C_3H_7]_2$.

Fig. 4



Monoklin (Pseudosymmetrisch).

$a:b:c = 1{,}6455:1:1{,}4066$; $\beta = 105° 51\frac{1}{2}'$.

Beobachtete Formen: $a\{100\}$, $p\{110\}$, $c\{001\}$, $d\{101\}$, $r\{\bar{1}01\}$, einmal in Spuren $q\{011\}$.

Die Kristalle waren prismatisch nach der b-Achse gestreckt (Fig. 4). Häufig waren Drillingsverwachsungen, hervorgegangen aus Zwillungsbildung nach $\{110\}$, die öfters nach

Ausfüllung der Zwischenräume das Aussehen von homogenen hexagonalen Kristallen zeigten. Die Flächen waren vielfach geknickt, vorwiegend in der Zone [001, 100] und schlecht spiegelnd, so daß trotz der Messung von fünf Kristallen verschiedentlich abweichende Werte gefunden wurden.

	Beobachtet:	Berechnet:
$p:a = (110):(100) =$	*57° 43′	—
$r:a = (\bar{1}01):(\bar{1}00) =$	58 56	58° 49′
$d:a = (101):(100) =$	40 53	40 27
$a:c = (100):(001) =$	74 10	74 8
$q:p = (011):(\bar{1}10) =$	53 22	53 18
$c:p = (001):(110) =$	*81 36	—
$q:c = (011):(001) =$	53 20	52 59
$r:c = (\bar{1}01):(001) =$	46 22	47 2
$d:c = (101):(001) =$	*33 41	—

Nach $c\{001\}$ vollkommen spaltbar. Auf Spaltblättchen nach $\{001\}$ traten oft Spaltrisse auf parallel $\{110\}$ und $\{\bar{1}10\}$.

Doppelbrechung negativ. Achsenebene $\perp \{010\}$.

Auf Spaltblättchen nach $c\{001\}$ ist im konvergenten Licht die Interferenzfigur sichtbar. Im parallelen polarisierten Licht waren auf diesen Spaltblättchen vereinzelt doppeltbrechende Leisten mit abweichender optischer Orientierung und schiefer Auslöschung sichtbar.

Bei sehr vorsichtigem Erwärmen von Blättchen nach $c\{001\}$ erscheint bei höherer Temperatur das Bild eines einachsigen Kristalls im konvergenten Licht. $\{001\}$ des früheren monoklinen Kristalls ist senkrecht zur optischen Achse. Ebenso traten beim Abkühlen konzentrierter Lösungen des Salzes unter dem Mikroskop zuerst hexagonale Platten auf, die sich im konvergenten Licht als einachsig erwiesen. Sie erhielten sich ziemlich lange und zerfielen dann in ein System von unter 60° gekreuzten Lamellen. Es liegt also auch hier ein Fall von Polysymmetrie vor, indem der Kristall bei höherer Temperatur den höheren Symmetriegrad des hexagonalen Systems annimmt. Eine Andeutung dieser höheren Symmetrie besteht schon bei gewöhnlicher Temperatur, indem die Zone [100, 110] lauter Winkel aufweist, die nahe an 60° liegen.

n-Propylammoniumbromostannat.

$SnBr_6[NH_3 . C_3H_7]_2$.

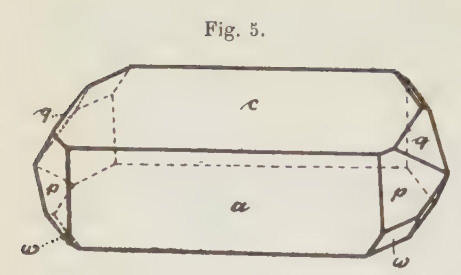
Spez. Gew. 2,582 bei 17°.

Monoklin prismatisch.

$$a:b:c = 1{,}6589:1:1{,}3732; \quad \beta = 105°56'.$$

Beobachtete Formen: $a\{100\}$, $c\{001\}$, $p\{110\}$, $q\{011\}$, $\omega\{\bar{1}11\}$.

Fig. 5.



Durch Verdunstung der wässerigen Lösung wurde das Salz in tafeligen und prismatischen Kristallen erhalten (Fig. 5). Die nach $c\{001\}$ tafeligen Formen ließen q und ω nicht erkennen. In den Hauptzonen lieferten sie gute Reflexe.

		Beobachtet:	Berechnet:
$c : a$	$= (001):(100) =$	*74° 4′	—
$a : p$	$= (\bar{1}00):(\bar{1}10) =$	*57 55	—
$c : \omega$	$= (001):(\bar{1}11) =$	*63 24	—
$a : \omega$	$= (\bar{1}00):(\bar{1}11) =$	71 13	71° 16′
$\omega : q$	$= (\bar{1}11):(011) =$	27 59	28 16
$\omega : p$	$= (\bar{1}11):(110) =$	34 48	34 59
$q : p$	$= (0\bar{1}1):(1\bar{1}0) =$	40 33	40 14
$c : p$	$= (001):(110) =$	81 38	81 37

Spaltbarkeit sehr vollkommen nach $c\{001\}$, unvollkommen nach a. Doppelbrechung negativ. Auf $c\{001\}$ ist das Achsenbild sichtbar.

In Analogie mit dem entsprechenden *Se*-Salz ließ sich auch bei diesem Salze eine bei höherer Temperatur stabile einachsige Modifikation voraussehen. Beim Erhitzen von Spaltblättchen nach $c\{001\}$ trat bei einem bestimmten Punkte plötzlich eine sich sehr rasch ausbreitende Umwandlung in eine einachsige Modifikation mit negativer Doppelbrechung ein. Die Umwandlung vollzog sich auch bei vorsichtigem Erwärmen mit großer Heftigkeit, so daß das Gefüge des Kristalls ganz zerrissen und kleinere Randteilchen weggeschleudert wurden. Bei der Abkühlung wurde eine Rückumwandlung nicht beobachtet, wonach die beiden Modifikationen nicht enantiotrop wären.

n-Propylammoniumbromotelluriat.

$TeBr_6[NH_3 . C_3H_7]_2$.

Spez. Gew. 2,537 bei 17°.
Monoklin prismatisch.

$$a : b : c = 1,6449 : 1 : 1,3602; \quad \beta = 106° 3'.$$

Beobachtete Formen: $a\{100\}$, $p\{110\}$, $c\{001\}$, $d\{101\}$, $r\{\bar{1}01\}$, $q\{011\}$.

Die im Exsikkator erhaltenen Kristalle waren teils nach $a\{100\}$ (Fig. 7), teils nach $c\{001\}$ (Fig. 6) tafelig. $q\{011\}$ war sehr untergeordnet ausgebildet.

Fig. 6.

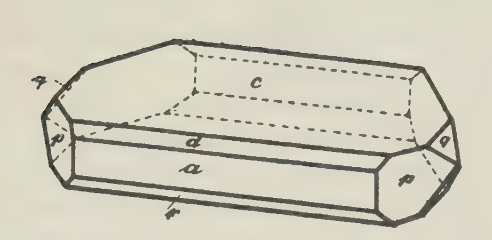
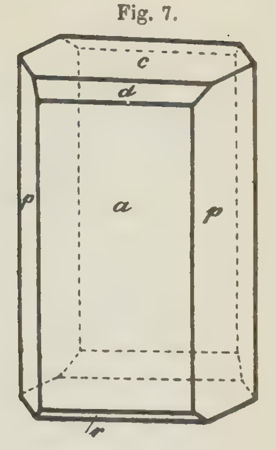


Fig. 7.



	Beobachtet:	Berechnet:
$a:c = (100):(001) =$	*73° 57′	—
$a:d = (100):(101) =$	41 21	41° 3′
$c:q = (001):(011) =$	*52 35	—
$a:p = (100):(110) =$	*57 41	—
$c:p = (001):(110) =$	81 24	81 30
$a:r = (\bar{1}00):(\bar{1}01) =$	60 12	60 12

Vollkommene Spaltbarkeit nach $c\{001\}$, sehr deutliche nach $a\{100\}$. Doppelbrechung negativ. Auf $c\{001\}$ die erste Mittellinie senkrecht.

Beim Erwärmen von Spaltblättchen nach $a\{001\}$ wird der optische Achsenwinkel immer kleiner und schon nach kurzer Zeit zeigt das Blättchen das Bild optisch einachsiger Kristalle. Die Umwandlung in die optisch einachsige Modifikation erfolgt diskontinuierlich. Es existiert also auch hier, wie bei den entsprechenden Platin-, Zinn- und Selensalzen eine bei höherer Temperatur stabile trigonale Modifikation.

Isopropylammoniumbromoplatinat.

$PtBr_6[NH_3 . C_3H_7]_2$.

Spez. Gew. 2,964.

Rhombisch bipyramidal. $a:b:c = 1{,}214:1:0{,}76655$.

Beobachtete Formen: $a\{100\}$, $b\{010\}$, $o\{111\}$, $x\{212\}$.

Die mir von Herrn Prof. Ries überlassenen Kristalle dieses Salzes waren langprismatisch nach der c-Achse. Sie besaßen sämtliche oben angegebenen Flächen (Fig. 8).

	Beobachtet:	Berechnet:
$a:o = (100):(111) =$	*63° 23′	—
$b:o = (010):(111) =$	*57 3	—
$o:o = (111):(1\bar{1}1) =$	65 45	65° 54′
$x:x = (212):(2\bar{1}2) =$	35 33	35 46

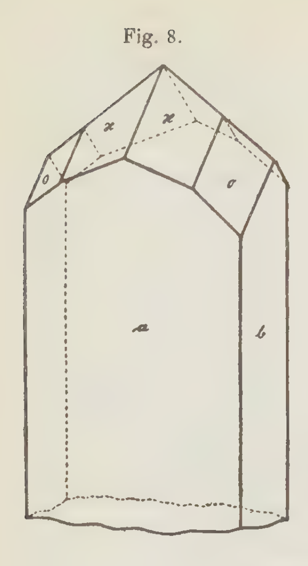


Fig. 8.

Vollkommene Spaltbarkeit nach $b\{010\}$; auf $a\{100\}$ starke Streifung parallel der Kante [100, 010].

Die optische Achsenebene ist senkrecht zu $\{010\}$; b ist erste Mittellinie.

Die Kristalle sind unterhalb $18\frac{1}{2}^\circ$ C aus monoklinen Zwillingslamellen nach $a\{100\}$ zusammengesetzt, welche beim Erwärmen nach einer Bestimmung von A. Ries bei $18\frac{1}{2}^\circ$ C verschwinden, wobei sie in den rhombischen Zustand übergehen. Rückumwandlung in die monokline Modifikation erfolgt beim Abkühlen ebenfalls bei $18\frac{1}{2}^\circ$ C.

(In Fig. 8 sollten die Kanten von x parallel sein!)

n-Butylammoniumbromoseleniat.

$SeBr_6[NH_3 . C_4H_9]_2$.

Spez. Gew. 2,297.

Monoklin prismatisch.

Die wässerige, HBr-haltige Lösung des Salzes lieferte sowohl im Exsikkator, wie im schwedischen Topf kleine, schuppenartige Kriställchen, welche in einzelnen Fällen die Zone $c\{001\}$ $a\{100\}$ zu messen gestatteten; dieser Winkel ergab sich zu 76° 12′, stimmt also mit dem entsprechenden Winkel von n-Butylammoniumbromotelluriat und -stannat gut überein.

Auch die vollkommene Spaltbarkeit nach der als $\{001\}$ angenommenen Fläche bestätigt die Isomorphie mit den genannten beiden Salzen.

Auf $\{001\}$ das Achsenbild sichtbar; die erste Mittellinie auf $\{001\}$ senkrecht.

n-Butylammoniumbromostannat.

$SnBr_6[NH_3 . C_4H_9]_2$.

Spez. Gew. 2,541 bei 16,5°.

Monoklin prismatisch (Pseudohexagonal).

$a : b : c = 1,6568 : 1 : 1,4001$;
$\beta = 103° 4'$.

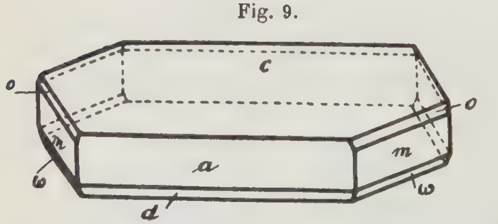


Fig. 9.

Beobachtete Formen: $a\{100\}$, $c\{001\}$, $d\{\bar{1}01\}$, $r\{\bar{2}01\}$, $s\{502\}$, $m\{110\}$, $o\{111\}$, $\omega\{\bar{1}11\}$.

Dieses Salz erhielt ich aus wässeriger Lösung durch Verdunsten im Exsikkator in kleinen drusenartig zusammengewachsenen Gebilden, unter

denen sich nur wenige meßbare Kristalle befanden, diese allerdings mit vorzüglich spiegelnden Flächen. Die Kristalle waren dicktafelig nach $c\{001\}$; $o\{111\}$, $\omega\{\bar{1}11\}$ waren untergeordnet ausgebildet; $d\{\bar{1}01\}$, $r\{\bar{2}01\}$, $s\{502\}$ als feine Abstumpfungen nur am Goniometer bemerkbar (Fig. 9).

	Beobachtet:	Berechnet:
$c:d = (001):(\bar{1}01) =$	*45° 30′	—
$c:a = (001):(100) =$	*76 56	—
$a:m = (100):(110) =$	*58 13	—
$c:\omega = (001):(\bar{1}\bar{1}1) =$	63 11½	63° 5′
$c:m = (001):(110) =$	83 7	83 10
$\omega:m = (\bar{1}\bar{1}1):(\bar{1}\bar{1}0) =$	33 44½	33 45½
$c:o = (001):(111) =$	53 20	53 13
$o:\omega = (111):(\bar{1}11) =$	52 40	52 51

Spaltbarkeit vollkommen nach $c\{001\}$, deutlich nach $a\{100\}$. Achsenebene ist $\{100\}$; c ist erste Mittellinie. Doppelbrechung positiv. Beim Erwärmen von Spaltblättchen nach c wurde eine Änderung in den optischen Verhältnissen nicht wahrgenommen.

n-Butylammoniumbromotelluriat.

$TeBr_6[NH_3 . C_4H_9]_2$.

Spez. Gew. 2,413 bei 15°.

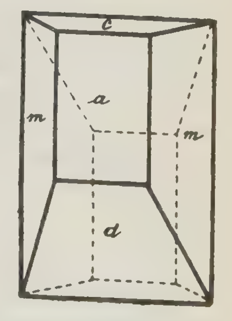
Monoklin prismatisch (Pseudohexagonal).

$a:b:c = 1,6565:1:1,3548$; $\beta = 103°20'$.

Beobachtete Formen: $a\{100\}$, $c\{001\}$, $m\{110\}$, $d\{\bar{2}01\}$.

Durch Verdunsten im Exsikkator erhielt ich dieses Salz in kleinen, schlecht spiegelnden Kristallen, die sämtliche oben genannten Flächen in ziemlich gleichmäßiger Ausbildung aufwiesen (Fig. 10).

Fig. 10.



	Beobachtet:	Berechnet:
$c:a = (001):(100) =$	*76° 40′	—
$a:m = (100):(110) =$	*58 11	—
$a:d = (\bar{1}00):(\bar{2}01) =$	*34 42	—
$m:c = (110):(001) =$	81 54	82° 52′

Spaltbarkeit vollkommen nach $a\{100\}$, sehr deutlich nach $c\{001\}$. Auf $a\{100\}$ ist das Achsenbild sichtbar, die erste Mittellinie steht senkrecht auf a. Beim Erwärmen rückten die beiden Achsenpunkte bedeutend zusammen; beim langsamen Abkühlen wichen sie allmählich wieder zurück bis zu einem gewissen Punkte. War dieser Temperaturpunkt erreicht, so schnellten sie plötzlich zurück zu der ursprünglichen Lage vor dem Erhitzen der gemessenen Modifikation. Leider konnte ich diesen kritischen

Temperaturpunkt mangels geeigneter Apparate nicht genauer bestimmen. Aus dieser diskontinuierlichen Änderung des Achsenwinkels bei bestimmter Temperatur darf wohl auf das Bestehen einer weiteren Modifikation geschlossen werden.

Isobutylammoniumbromoseleniat.

$SeBr_6[NH_3 . C_4H_9]$.

Spez. Gew. 2,242.

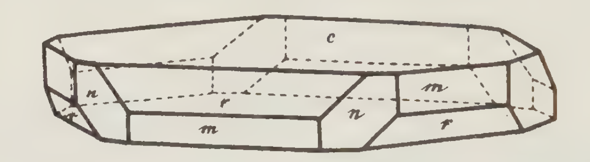
Ditrigonal-skalenoedrisch; $\alpha = 85^\circ 26' 20''$.

(Hexagonal $a : c = 1 : 1,3743$.)

Beobachtete Formen: $c\{111\}$ bzw. $\{0001\}$, $r\{100\}$ bzw. $\{10\bar{1}1\}$, $m\{2\bar{1}\bar{1}\}$ bzw. $\{10\bar{1}0\}$ $n\{10\bar{1}\}$ bzw. $\{11\bar{2}0\}$, $s\{210\}$ bzw. $\{11\bar{2}3\}$.

Die Kristalle sind dünntafelig nach $c\{111\}$; $n\{10\bar{1}\}$ und $s\{210\}$ waren meist sehr untergeordnet ausgebildet (Fig. 11).

Fig. 11.



	Beobachtet:	Berechnet:
$c : r = (111) : (100) = (0001) : (10\bar{1}1) =$	$*57^\circ 47'$	—
$r : n = (100) : (10\bar{1}) = (10\bar{1}1) : (11\bar{2}0) =$	42 51	$42^\circ 53'$
$r : r = (100) : (010) = (10\bar{1}0) : (\bar{1}101) =$	94 25	94 $13\frac{1}{2}$
$r : s = (100) : (210) = (10\bar{1}1) : (11\bar{2}3) =$	66 50	66 $51\frac{1}{2}$
$s : r = (210) : (010) = (11\bar{2}3) : (\bar{1}101) =$	27 $7\frac{1}{2}$	27 22
$r : m = (100) : (2\bar{1}\bar{1}) = (10\bar{1}1) : (10\bar{1}0) =$	32 4	32 13

Spaltbarkeit sehr vollkommen nach $c\{111\}$; Doppelbrechung negativ.

Isobutylammoniumbromostannat.

$SnBr_6[NH_3 . C_4H_9]_2$.

Spez. Gew. 2,271.

Rhombisch bipyramidal (Pseudohexagonal).

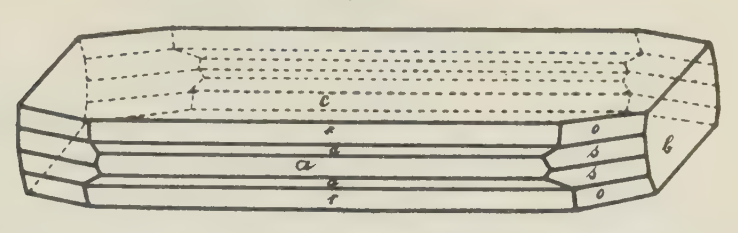
$$a : b : c = 0,5732 : 1 : 0,96794.$$

Beobachtete Formen: $c\{001\}$, $a\{100\}$, $d\{101\}$, $r\{102\}$, $o\{111\}$, $s\{221\}$, $b\{010\}$.

Das Salz wurde durch Verdunsten der wässerigen Lösung erhalten in langprismatischen Kristallen (Fig. 12), deren Endflächen sehr schlecht ausgebildet waren, so daß auch die Messungsresultate von etwa zehn Kristallen nur eine angenäherte Bestimmung der Endflächen ermöglichten. $c\{001\}$ war

bei den meisten Kristallen vorherrschend, und wies eine starke Streifung nach (001) : (100) auf.

Fig. 12.



	Beobachtet:	Berechnet:
$c : d = (001) : (101) =$	*59° 22′	—
$c : q = (001) : (011) =$	*44 4	—
$c : o = (001) : (111) =$	62 32	62° 48½′
$c : s = (001) : (221) =$	74 35 ca.	75 35½
$c : r = (001) : (102) =$	39 30	40 10½

Nach $c\{001\}$ besteht vollkommene Spaltbarkeit.

Auf $c\{001\}$ ist das Achsenbild sichtbar. Erste Mittellinie ist nahezu ⊥ auf *c*. Doppelbrechung negativ.

Um über das kristallographische Verhältnis dieses Salzes zu $SeBr_6[NH_3.iC_4H_9]_2$ Aufschluß zu erhalten, brachte ich auf dem Objektglas je einen Tropfen gesättigter Lösung der beiden Salze in Berührung und beobachtete, daß sich in der Berührungszone hexagonale, einachsige Blättchen von der hellgelben Farbe des *Sn*-Salzes ausschieden. Dadurch ist festgestellt, daß unter bestimmten Umständen von $SnBr_6[NH_3.iC_4H_9]_2$ eine hexagonale, dem *Se*-Salz entsprechende Modifikation existiert.

Durch Erwärmen von Spaltblättchen nach $c\{001\}$ bis zum Schmelzen konnte ich keinerlei Änderung in den optischen und morphologischen Verhältnissen erzielen.

Isobutylammoniumbromotelluriat.

$TeBr_6[NH_3.CH_2.CH(CH_3)_2]_2$.

Spez. Gew. 2,293.

Ditrigonal skalenoedrisch. $\alpha = 86° 18'$.

$(a : c = 1 : 1{,}3455)$.

Beobachtete Formen: $c\{111\}$ bzw. $\{0001\}$, $r\{100\}$ bzw. $\{10\bar{1}1\}$, $m\{2\bar{1}\bar{1}\}$ bzw. $\{10\bar{1}0\}$.

Die Kristalle, die wie beim vorigen Salz aus *HBr*-haltigem Wasser durch Verdunsten gewonnen wurden, sind vorwiegend prismatisch, nur ein kleiner Teil tafelig nach der Basis $c\{111\}$ ausgebildet.

	Beobachtet:	Berechnet:
$c : r = (111) \cdot (100) =$	*57° 14′	—
$r : m = (100) : (2\bar{1}\bar{1}) =$	32 42	32° 46′

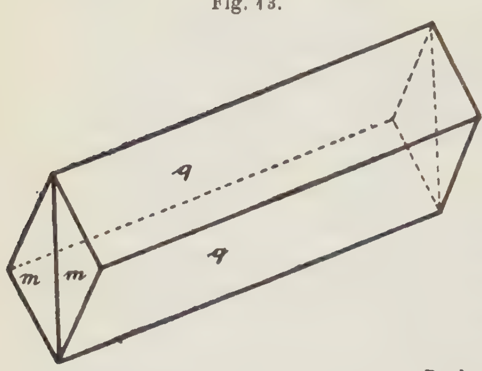
Spaltbarkeit vollkommen nach $c\{111\}$.
Doppelbrechung negativ.

Dimethylammoniumbromoseleniat.

$SeBr_6[NH_2 . CH_3 . CH_3]_2$.



Fig. 13.



Spez. Gew. 2,601 bei 17° C.

Rhombisch (pseudotetragonal); $a : b : c = 0{,}98356 : 1 : 1{,}9409$.

Beobachtete Formen: $m\{110\}$, $q\{011\}$.

Die Kristalle sind säulenförmig, nach der a-Achse gestreckt (Fig. 13). Häufig waren Zwillingsverwachsungen nach $m\{110\}$ zu beobachten.

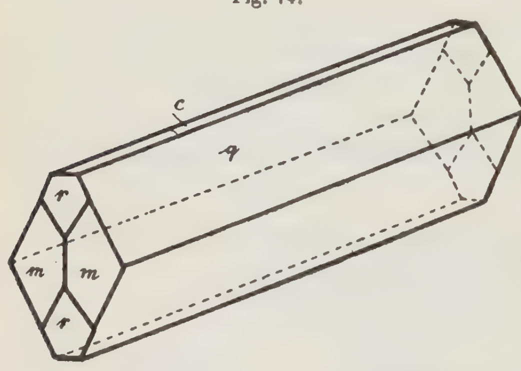
	Beobachtet:	Berechnet:
$m : m = (110) : (1\bar{1}0) =$	*89° 3′	—
$q : q = (011) : (01\bar{1}) =$	*54 31	—
$m : q = (110) : (011) =$	50 51	51° 27′

Nach $q\{011\}$ besteht vollkommene Spaltbarkeit; die Spaltflächen zeigen lebhaften Diamantglanz.

Dimethylaminbromostannat.

$SnBr_6[NH_2 . CH_3 . CH_3]_2$.

Fig. 14.



Spez. Gew. 2,707.

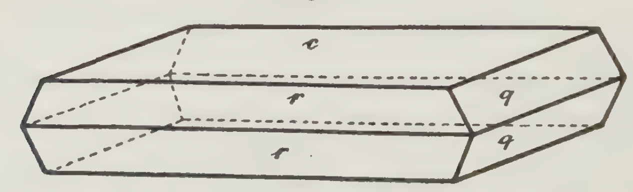
Rhombisch bipyramidal (Pseudotetragonal).

$a : b : c = 1{,}0004 : 1 : 1{,}9612$.

Beobachtete Formen: $m\{110\}$, $q\{011\}$, $c\{001\}$, $r\{101\}$.

Die Kristalle haben prismatischen Habitus; sehr häufig

Fig. 15.



sind Zwillinge nach $m\{110\}$; öfters sind sie tafelig nach $c\{001\}$ (Fig. 14 und 15).

	Beobachtet:	Berechnet:
$q:q = (011):(01\bar{1})$ =	54° 3½′	54° 2′
$m:m = (110):(1\bar{1}0)$ =	*90 2	—
$m:q = (110):(011)$ =	50 53	50 58
$q:r = (011):(101)$ =	78 1	78 6½
$r:m = (101):(110)$ =	50 59	50 58
$r:c = (101):(001)$ =	62 54	62 59
$c:q = (001):(011)$ =	*62 59	—
$r:r = (101):(10\bar{1})$ =	54 14	54 2

Nach $q\{011\}$ sehr vollkommene, nach $c\{001\}$ deutliche Spaltbarkeit.

Dimethylammoniumbromotelluriat.

$TeBr_6[NH_2 . CH_3 . CH_3]_2$.

Spez. Gew. 2,680 bei 17° C Ries.

Rhombisch; $a:b:c = 1,0105:1:1,9292$.

Beobachtete Formen: $m\{110\}$, $q\{011\}$, $r\{101\}$.

Der Habitus der Kristalle gleicht ganz dem des entsprechenden Selensalzes.

	Beobachtet:	Berechnet:
$q:q = (011):(01\bar{1})$ =	*54° 48′	—
$m:m = (110):(1\bar{1}0)$ =	*90 36	—
$q:m = (011):(110)$ =	51 2	50° 52′
$r:r = (101):(10\bar{1})$ =	55 10	55 17

Vollkommene Spaltbarkeit nach $q\{011\}$.

Methyläthylammoniumbromoplatinat.

$PtBr_6[NH_2 . CH_3 . C_2H_5]_2$.

Rhombisch bipyramidal.

$$a:b:c = 1,1715:1:1,9434.$$

Beobachtete Formen: $m\{110\}$, $r\{101\}$.

Von Herrn Dr. Ries erhielt ich einige Kriställchen dieser Substanz, die aus wässeriger Lösung gewonnen waren. Sie waren nach der b-Achse gestreckt.

	Beobachtet:	Berechnet:
$r:r = (101):(10\bar{1})$ =	*62° 9′	—
$m:m = (110):(\bar{1}10)$ =	*80 59	—
$r:m = (101):(110)$ =	56 13	56° 13′

Vollkommene Spaltbarkeit nach $r\{101\}$.

Äthylmethylammoniumchlorostannat.

$SnCl_6[NH_2 . C_2H_5 . CH_3]_2$.

Von Herrn Prof. Ries wurden mir einige Kristalle dieses von ihm dargestellten Salzes zur Untersuchung überlassen.

Spez. Gew. 1,736.

Rhombisch bipyramidal.

$$a : b : c = 1,1886 : 1 : 1,9416.$$

Beobachtete Formen: $c\{001\}$, $q\{011\}$, $r\{101\}$.

Fig. 16.



Die Kristalle sind vorwiegend dicktafelig nach $c\{001\}$ (Fig. 16). Zwillingsverwachsungen nach der Ebene $r\{101\}$.

	Beobachtet:	Berechnet:
$d : d = (101) : (10\bar{1})$ =	*62° 57′	—
$q : q = (011) : (01\bar{1})$ =	*54 30	—
$d : q = (101) : (011)$ =	76 8	76° 10′
$d : c = (101) : (001)$ =	58 30	58 31½

Vollkommene Spaltbarkeit besteht nach $\{101\}$.

Diäthylaminbromoseleniat.

$SeBr_6[NH_2 . C_2H_5 . C_2H_5]_2$.

Spez. Gew. 2,299.

Monoklin prismatisch.

$$a : b : c = 0,92634 : 1 : 0,86398; \quad \beta = 93° 9'.$$

Beobachtete Formen: $r\{\bar{1}01\}$, $d\{101\}$, $m\{110\}$, $q\{011\}$, $\varpi\{\bar{1}11\}$, $c\{001\}$, $b\{010\}$.

Die Kristalle sind teils tafelig nach $r\{\bar{1}01\}$. $\{101\}$ tritt nur untergeordnet auf (Fig. 17 und 17a). Gleich häufig waren auch nach der c-Achse säulenförmige Kristalle (Fig. 18). Die Kristalle waren sehr gut ausgebildet und lieferten meist auch sehr gute Reflexbilder.

	Beobachtet:	Berechnet:
$m : m = (110) : (1\bar{1}0)$ =	*85° 32′	—
$m : r = (110) : (10\bar{1})$ =	61 5	61° 6′
$q : r = (011) : (\bar{1}01)$ =	*57 23	—

	Beobachtet:	Berechnet:
$q : m = (011):(110) =$	61° 35′	61° 31′
$q : q = (011):(0\bar{1}1) =$	*81 34	—
$r : d = (10\bar{1}):(\bar{1}0\bar{1}) =$	86 9	85 58½
$d : c = (\bar{1}0\bar{1}):(00\bar{1}) =$	41 29	41 25
$c : r = (00\bar{1}):(10\bar{1}) =$	44 40	44 33
$r : \omega = (10\bar{1}):(11\bar{1}) =$	33 1	33 1½
$m : b = (110):(010) =$	47 14	47 14
$q : b = (011):(010) =$	49 12	49 13

Fig. 17.

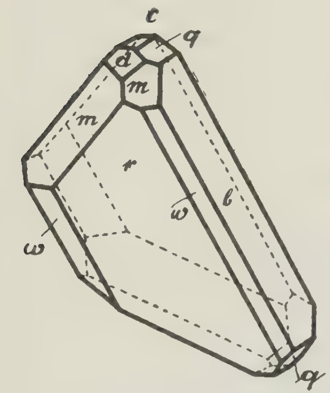
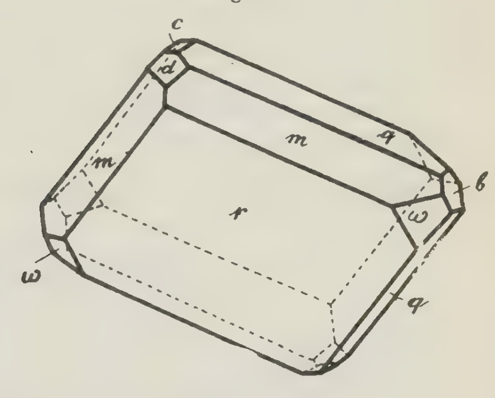
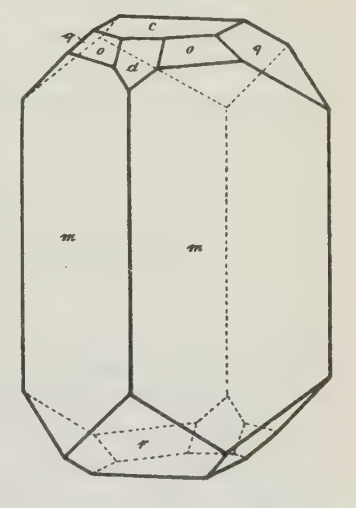


Fig. 17a.



Nach {110} sind die Kristalle vollkommen spaltbar, nach {$\bar{1}$01} deutlich. Auf r{$\bar{1}$01} ist das Achsenbild sichtbar. Optische Achsenebene {010}. Beim Abkühlen aus dem Schmelzfluß beobachtete ich das Auftreten einer 2. Modifikation mit anderer Doppelbrechung. Diese ist aber nur kurze Zeit beständig und geht in die bei gewöhnlicher Temperatur stabile Modifikation über.

Fig. 18.



Diäthylammoniumbromostannat.

$SnBr_6[NH_2 . C_2H_5 . C_2H_5]_2$.

Spez. Gew. 2,390 bei 15°.

Monoklin prismatisch.

$a : b : c = 0{,}9181 : 1 : 0{,}87471; \quad \beta = 94° 4'$.

Beobachtete Formen: r{$\bar{1}$01}, d{101}, m{110}, q{011}, o{111}, ω{$\bar{1}$11}.

Die Substanz zeigt sehr gutes Kristallisationsvermögen; jedoch ist der Habitus der einzelnen Kristalle ziemlich verschieden. Bald sind die Kristalle

tafelig nach $r\{\bar{1}01\}$, wie beim entsprechenden Selensalz, bald sind sie säulenförmig, wobei vorwiegend $m\{110\}$ ausgebildet ist (Fig. 18), bald wieder tafelförmig nach $m\{110\}$, vielfach sind auch alle oben bezeichneten Formen außer $d\{101\}$ und $o\{111\}$ nahezu gleichmäßig entwickelt. $d\{101\}$ und $o\{111\}$ sind nur sehr untergeordnet aufgetreten. Die Flächen lieferten meist gute, aber bei verschiedenen Kristallen abweichende Messungen, die parallelen Flächen zeigten oft merkliche Abweichungen voneinander.

	Beobachtet:	Berechnet:
$m:m = (110):(1\bar{1}0) =$	*84° 58′	—
$m:r = (110):(10\bar{1}) =$	60 46	61° 18′
$q:r = (011):(\bar{1}01) =$	57 5	57 39
$q:m = (011):(110) =$	*62 5	—
$q:q = (011):(0\bar{1}1) =$	81 50 ca.	82 21
$q:m = (011):(\bar{1}10) =$	*65 50	—
$d:m = (101):(110) =$	57 10	57 59
$m:\omega = (\bar{1}10):(\bar{1}11) =$	39 39	39 40

Spaltbarkeit sehr vollkommen nach $m\{110\}$.

Diäthylammoniumchlorotelluriat.

$TeCl_6[NH_2 . C_2H_5 . C_2H_5]_2$.

Spez. Gew. 1,716.

Monoklin prismatisch.

$$a:b:c = 0{,}9182 : 1 : 0{,}8859; \quad \beta = 92^\circ 37'.$$

Beobachtete Formen: $r\{\bar{1}01\}$, $d\{101\}$, $m\{110\}$, $q\{011\}$, $o\{111\}$, $\omega\{\bar{1}11\}$.

Durch Verdunstung im Exsikkator erhalten, erinnern die Kristalle stark an die vorwiegend prismatischen Formen des entsprechenden Zinnsalzes. Mit diesem haben sie auch die andere Eigenschaft gemein, daß die parallelen Gegenflächen oft ziemliche Abweichungen in ihren Winkelverhältnissen zeigen.

	Beobachtet:	Berechnet:
$m:m = (110):(1\bar{1}0) =$	*85° 4′	—
$m:r = (\bar{1}10):(\bar{1}01) =$	*60 55	—
$m:\omega = (\bar{1}10):(\bar{1}11) =$	*39 6	—
$r:q = (\bar{1}01):(011) =$	57 52 ca.	57° 20′
$m:q = (1\bar{1}0):(0\bar{1}1) =$	61 27	61 44½

Spaltbarkeit konnte wegen zu geringer Größe der Kristalle nicht festgestellt werden. Zur Feststellung der Isomorphie mit Diäthylaminbromoseleniat wurde auf einem Objektglas ein Tropfen gesättigter Lösung des letzteren Salzes in Berührung gebracht mit einem Tropfen der Lösung von Diäthylaminchlorotelluriat, in dem sich bereits Kriställchen ausgeschieden hatten. Sofort setzte sich die Ausscheidung in der Lösung des Selensalzes

fort in genau gleichen Wachstumsformen, wie des Tellursalzes unter Bildung einer Mischfarbe aus den beiden Komponenten.

Dipropylaminbromoseleniat.

$SeBr_6[NH_2 . C_3H_7 . C_3H_7]_2$.

Spez. Gew. 1,844 bei 15°.

Monoklin prismatisch.

$$a : b : c = 1,3643 : 1 : 0,67337; \quad \beta = 92^\circ 42'.$$

Bei verschiedenen Versuchen erhielt ich aus wässeriger und alkoholischer Lösung bei Zimmertemperatur immer nur Kristalle dieser (monoklinen) Modifikation. Sie waren in der Prismenzone ziemlich flächenreich ausgebildet und zeigten zum größten Teil kurzprismatischen Habitus; vereinzelt traten lange Nadeln auf, die sich bei der Messung als identisch mit den kurzprismatischen Kristallen erwiesen. Ausbildung der Kristalle, wie beim folgenden Salze, mit Ausnahme von $m\{110\}$, $p\{430\}$ und $s\{032\}$.

Beobachtete Formen: $b\{010\}$, $n\{210\}$, $l\{410\}$, $a\{100\}$, $c\{001\}$, $q\{011\}$, $s\{012\}$.

	Beobachtet:	Berechnet:
$b : q = (010) : (011) =$	*56° 4′	—
$c : s = (001) : (012) =$	18 31	18° 36½′
$b : n = (010) : (210) =$	*55 42	—
$l : l = (410) : (4\bar{1}0) =$	37 43	37 40
$c : a = (001) : (100) =$	*92 42	—
$b : l = (010) : (410) =$	71 8	71 10
$n : q = (210) : (011) =$	69 42	69 42
$c : q = (001) : (011) =$	33 50	33 58

Wenig vollkommene Spaltbarkeit fand ich nach $c\{001\}$.

Dipropylammoniumbromostannat.

$SnBr_6[NH_2 . C_3H_7 . C_3H_7]_2$.

Dimorph.

1. Modifikation:

Monoklin prismatisch.

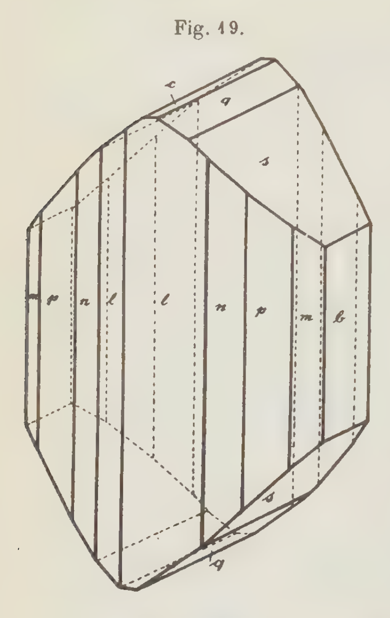
$$a : b : c = 1,3364 : 1 : 0,6767; \quad \beta = 93^\circ 38'.$$

Spez. Gew. 1,871.

Aus wässeriger und alkoholischer Lösung erhielt ich das Salz gleichermaßen in sehr flächenreichen, nach der c-Achse gestreckten Kristallen (Fig. 19). Die beiden Modifikationen traten stets zu gleicher Zeit auf, nur war die erste der Quantität nach weit vorherrschend. Die Kristalle spiegelten in der Prismenzone gut, während die Domenflächen stets verwaschene Reflexe lieferten; die unten gegebenen Werte sind aus Messungen an fünf Kristallen gewonnen.

Beobachtete Formen: $b\{010\}$, $m\{110\}$, $q\{011\}$, $l\{410\}$, $n\{210\}$, $p\{430\}$, $s\{032\}$, $c\{001\}$.

Fig. 19.

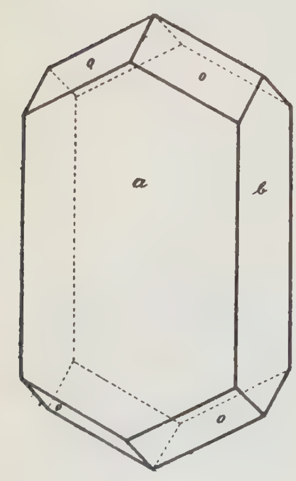


	Beobachtet:	Berechnet:
$b : q = (010) : (011) =$	*55° 58′	—
$c : s = (001) : (032) =$	45 26	45° 26′
$b : n = (010) : (210) =$	56 12	56 15
$b : p = (010) : (430) =$	*44 56	—
$p : q = (430) : (011) =$	*64 19	—
$l : l = (410) : (4\bar{1}0) =$	37 5	36 57
$m : b = (1\bar{1}0) : (0\bar{1}0) =$	36 30	36 48
$b : l = (010) : (410) =$	71 25	71 31½
$b : s = (010) : (032) =$	44 42	44 34

Spaltbarkeit und optische Orientierung konnten wegen zu geringer Größe der Kristalle nicht mit Sicherheit festgestellt werden.

Beim Umkristallisieren des Salzes schieden sich einmal sehr viele nach $b\{010\}$ dünntafelige Kristalle ab, die der 1. Modifikation angehörten. Beim Erwärmen traten parallel der Kante $(010):(100)$ zahlreiche, schmale Lamellen auf, die beim Abkühlen wieder verschwanden. Über die optische Orientierung konnte ich nur feststellen, daß die Lamellen schiefe Auslöschung zeigten, also jedenfalls nicht der (folgenden) 2. Modifikation angehören.

Fig. 20.



2. Modifikation.

Rhombisch bipyramidal.

$$a : b : c = 1{,}045 : 1 : 0{,}5035.$$

Die Kristalle dieser Modifikation traten in geringer Anzahl zugleich mit denen der ersten auf und waren tafelig nach $a\{100\}$ (Fig. 20).

Beobachtete Formen: $a\{100\}$, $b\{010\}$, $o\{111\}$.

	Beobachtet:	Berechnet:
$a : o = (100) : (111) =$	*66° 43′	—
$o : o = (111) : (1\bar{1}1) =$	48 6	48° 48′
$o : o = (111) : (\bar{1}11) =$	46 55	46 34
$b : o = (010) : (111) =$	*65 36	—

Dipropylammoniumbromotelluriat.

$TeBr_6[NH_2 . C_3H_7 . C_3H_7]_2$.

Spez. Gew. 2,139.

Monoklin prismatisch.

$a : b : c = 1,3565 : 1 : 0,6765; \quad \beta = 91^\circ 41'$.

Die im Exsikkator durch Verdunsten erhaltenen Kristalle stimmten in Flächenreichtum und Habitus ganz mit dem entsprechenden *Se*-Salz überein.

Beobachtete Formen: $b\{010\}$, $n\{210\}$, $l\{410\}$, $a\{100\}$, $c\{001\}$, $q\{011\}$, $s\{012\}$, $t\{032\}$ (in Spuren).

	Beobachtet:	Berechnet:
$l : l = (410) : (4\bar{1}0) =$	*37° 28′	—
$c : a = (001) : (100) =$	*91 41	—
$b : l = (010) : (410) =$	71 21	71° 16′
$q : q = (011) : (0\bar{1}1) =$	*68 7	—
$b : n = (010) : (210) =$	55 48	55 51
$n : q = (210) : (011) =$	70 20	70 27
$b : t = (010) : (032) =$	44 12	44 36

Spaltbarkeit konnte ich wegen zu geringer Größe der Kristalle nicht beobachten.

Trimethylammoniumbromoseleniat.

$SeBr_6[NH . CH_3 . CH_3 . CH_3]_2$.

Dimorph.

1. Modifikation.

Spez. Gew. 2,757 bei 18° C. Ries.

Rhombisch bipyramidal.

$a : b : c = 0,8941 : 1 : 0,48109$.

Fig. 21.

Durch Verdunsten im Exsikkator bei gewöhnlicher Temperatur erhielt ich diese Modifikation in gut ausgebildeten Kristallen. Um Sicherheit zu haben, daß ich es nicht mit einem sauerstoff- oder wasserhaltigen Salz zu tun hätte, eine Vermutung, die wegen der Abweichung vom entsprechenden Zinn- und Platinsalz nahelag, stellte ich das Salz nochmals dar, indem ich $SeBr_4$ und $[NH . CH_3 . CH_3 . CH_3]Br$ getrennt über Phosphorpentoxyd scharf trocknete und dann in absolutem Alkohol löste. Dabei erhielt ich die gleichen Kristalle, wie aus Wasser. Die größeren Kristalle waren tafelig nach $a\{100\}$, die kleineren zeigten eine vorwiegende Ausbildung von $m\{110\}$ (Fig. 21).

Beobachtete Formen: $a\{100\}$, $b\{010\}$, $m\{110\}$, $d\{101\}$. $s\{201\}$, $t\{301\}$, $o\{121\}$, ganz selten $c\{001\}$.

	Beobachtet:	Berechnet:
$a : m = (100):(110) =$	*41° 48′	—
$a : d = (100):(101) =$	*61 43	—
$a : o = (100):(121) =$	68 31	68° 48′
$m : o = (110):(121) =$	45 10	45 32
$d : m = (101):(110) =$	69 14	69 18
$d : o = (101):(121) =$	40 20	40 17
$o : b = (121):(010) =$	49 36	49 43
$o : o = (121):(1\bar{2}1) =$	80 33	80 34
$a : s = (100):(201) =$	42 39	42 54
$a : t = (100):(301) =$	31 44	33 39

Spaltbarkeit deutlich nach $c\{001\}$ und $m\{110\}$.

2. Modifikation.

Diese wurde bei freiwilliger Verdunstung bei 18° C. erhalten als reguläre Oktaeder mit dem spez. Gew. 2,292 bei 18° C. (Ries).

Trimethylammoniumbromostannat.

$SnBr_6[NH.CH_3.CH_3.CH_3]_2$.

Spez. Gew. 2,383.

Durch rasches Abkühlen heiß gesättigter Lösungen erhielt ich große, blaßgelbe Oktaeder, welche nach $\{110\}$ aus doppelbrechenden Zwillingslamellen zusammengesetzt waren. Die Lamellen zeigten parallele Auslöschung nach $[111, 11\bar{1}]$. Beim Erwärmen konnte ich eine Umwandlung nicht beobachten.

Nach der von Retgers angegebenen Methode wurde auch bei diesem Salze ein Versuch gemacht die Isomorphie mit dem entsprechenden *Se*-Salz durch mikrokristallographische Beobachtungen festzustellen. Die gesättigten Lösungen beider Salze wurden auf einem Objektglas zur Berührung gebracht und die Ausscheidungen während des Verdunstens beobachtet. An den äußeren Rändern konnte ich einerseits die blaßgelben Oktaeder des *Sn*-Salzes, andererseits die tiefroten rhombischen Prismen des *Se*-Salzes feststellen. In der Berührungszone der beiden Lösungen gelangten Oktaeder von tiefgelber Farbe zur Ausscheidung, deren Farbenton in der Richtung gegen das *Se*-Salz immer mehr sich dem Rotgelb näherte. Durch das Auftreten dieser Mischkristalle ist die Isomorphie zwischen den beiden Salzen genügend festgestellt.

Dimethyläthylammoniumbromoseleniat.

$SeBr_6[NH.CH_3.CH_3.C_2H_5]_2$.

Polymorph.

Die von Hrn. Prof. Ries mir überlassene Substanz unter obiger Bezeichnung lieferte bei Kristallisation durch Verdunstung drei Modifikationen.

1. Modifikation.

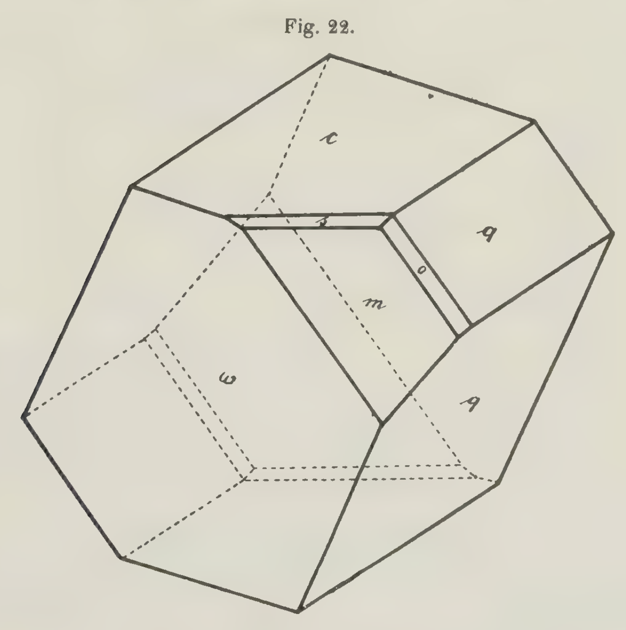
Monoklin prismatisch.

$a:b:c = 0{,}59354:1:1{,}51620; \quad \beta = 97^\circ 46' 44''$.

Beobachtete Formen: $c\{001\}$, $m\{110\}$, $q\{011\}$, $o\{132\}$, $\omega\{\bar{1}12\}$, $s\{114\}$.

Diese Modifikation entstand regelmäßig zuerst in gut ausgebildeten, tief dunkelroten, fast undurchsichtigen Kristallen. In der Mutterlauge belassen, erhielten sie sich höchstens einen Tag, oft auch nur wenige Stunden und wandelten sich dann in die zweite unten beschriebene Modifikation um, wobei die erste fast vollständig aufgezehrt wurde. An den Kristallen waren durchweg vorherrschend ausgebildet $q\{01\bar{1}\}$, $m\{110\}$ nnd $\omega\{\bar{1}12\}$ (Fig. 22).

Fig. 22.



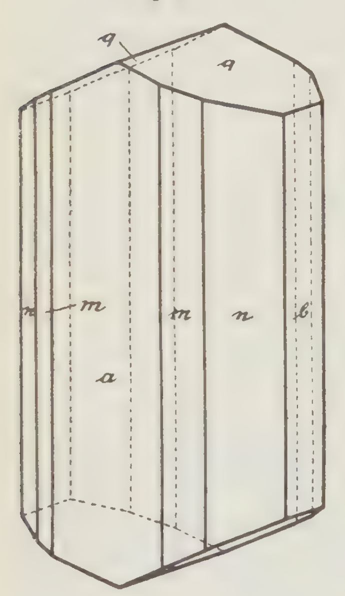
	Beobachtet:	Berechnet:
$c:q = (001):(011) =$	*56° 21′	—
$c:m = (001):(110) =$	*83 18	—
$q:m = (011):(110) =$	*60 53	—
$q:\omega = (011):(\bar{1}12) =$	49 49	50° 4′
$\omega:m = (\bar{1}12):(\bar{1}10) =$	69 26	69 3
$m:o = (110):(132) =$	33 43	33 47½

	Beobachtet:	Berechnet:
$q:m = (0\bar{1}1):(\bar{1}\bar{1}0)$ =	68° 56′	69° 6′
$q:\omega = (0\bar{1}1):(\bar{1}12)$ =	95 34	95 40½
$c:o = (001):(132)$ =	65 35	65 37
$c:s = (001):(111)$ =	33 48	33 48

Spaltbarkeit konnte ich nach keiner Richtung feststellen. Ebenso kann ich über die optischen Verhältnisse wegen Undurchsichtigkeit der Kristalle keine Angaben machen. Die Einreihung der Kristalle unter das monokline System erfolgte einzig auf Grund der beim Messen zu tage tretenden Symmetrie.

2. Modifikation.

Fig. 23.



Rhombisch.

$a:b:c = 0{,}58201:1:0{,}4524.$

Beobachtete Formen: $a\{100\}$, $b\{010\}$, $m\{110\}$, $n\{130\}$, $q\{011\}$.

Die wie oben angegeben, aus der 1. Modifikation durch Umwandlung entstehenden Kristalle sind prismatisch nach der c-Achse ausgebildet. $\{100\}$ und $\{010\}$ waren vorherrschend (Fig. 23).

	Beobachtet:	Berechnet
$a:m = (100):(110)$ =	*30° 12′	—
$q:q = (011):(0\bar{1}1)$ =	*48 41	—
$a:n = (100):(130)$ =	60 21	60° 12′

3. Modifikation.

Dieselbe bildete sich bei etwas höherer Zimmertemperatur (etwa 17—18° C.) in Oktaedern, die im auffallenden Licht die gleiche stahlgraue Farbe zeigten, wie Ammoniumbromoseleniat.

Triäthylammoniumbromoseleniat.

$SeBr_6[NH.C_2H_5.C_2H_5.C_2H_5]_2.$

Spez. Gew. 2,194.

Monoklin prismatisch.

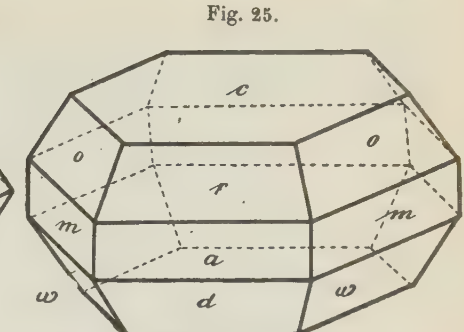
$a:b:c = 1{,}3100:1:1{,}3312;\quad \beta = 110°23'.$

Beobachtete Formen: $c\{001\}$, $a\{100\}$, $m\{110\}$, $o\{111\}$, $\omega\{\bar{1}11\}$, $r\{201\}$, $d\{20\bar{1}\}$.

Die Kristalle sind meist tafelig nach $c\{001\}$; vereinzelt treten auch Individuen auf mit ziemlich gleichmäßiger Entwicklung der genannten Formen (Fig. 24 und 25).

Fig. 24.

Fig. 25.



	Beobachtet:	Berechnet:
$c:a=(001):(100)=$	*69° 37′	—
$o:m=(111):(110)=$	26 36	26° 44′
$o:m=(1\bar{1}1):(110)=$	93 15	93 23
$o:o=(111):(1\bar{1}1)=$	*75 45	—
$c:o=(001):(111)=$	*50 34	—
$c:r=(001):(201)=$	49 16	49 11
$r:o=(201):(1\bar{1}1)=$	39 48	39 40
$o:\omega=(111):(\bar{1}11)=$	65 31	65 38½
$\omega:a=(\bar{1}11):(\bar{1}00)=$	65 33	65 41
$\omega:c=(\bar{1}11):(001)=$	69 41	69 36
$\omega:m=(\bar{1}\bar{1}1):(\bar{1}\bar{1}0)=$	33 5	33 6
$d:c=(20\bar{1}):(00\bar{1})=$	82 12	81 17
$a:m=(100):(110)=$	—	50 50½

Spaltbarkeit sehr vollkommen nach $c\{001\}$, vollkommen nach $o\{111\}$.

Triäthylammoniumbromostannat.

$SnBr_6[NH.C_2H_5.C_2H_5.C_2H_5]_2$.

Spez. Gew. 2,178.

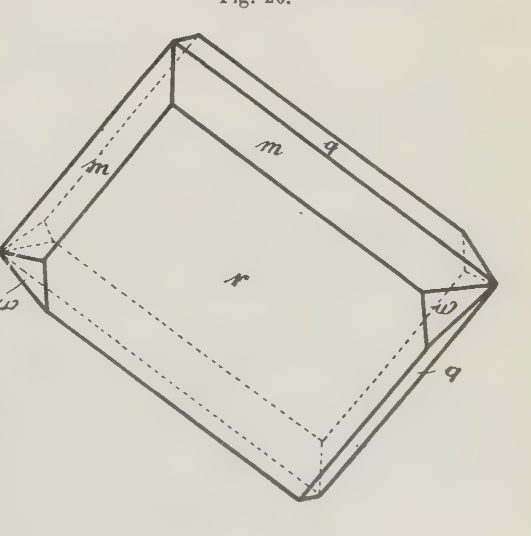
Monoklin prismatisch.

$a:b:c=0{,}97656:1:0{,}92432$; $\beta=101°\,14'$.

Beobachtete Formen: $\{r\bar{1}01\}$, $m\{110\}$, $q\{011\}$, $\omega\{\bar{1}11\}$.

Die durch Verdunstung erhaltenen Kristalle waren tafelig nach $r\{\bar{1}01\}$. $\omega\{\bar{1}11\}$ war nur an einzelnen Individuen in sehr untergeordnetem Maße entwickelt (Fig. 26).

Fig. 26.



	Beobachtet:	Berechnet:
$q : m = (011):(110) =$	$*55°20'$	—
$q : q = (011):(0\bar{1}1) =$	$*84\ 23\frac{1}{2}$	—
$m : m = (110):(1\bar{1}0) =$	$*87\ 31$	—
$q : m = (011):(\bar{1}10) =$	$68\ 51$	$68°59'$
$r : q = (\bar{1}01):(011) =$	$60\ 48$	$60\ 43$
$r : m = (\bar{1}01):(\bar{1}\bar{1}0) =$	$63\ 51$	$63\ 57$
$r : \omega = (\bar{1}01):(\bar{1}11) =$	$36\ 5$	$36\ 16$

Spaltbarkeit unvollkommen nach $r\{\bar{1}01\}$.

Triäthylammoniumbromotelluriat.

$TeBr_6[NH.C_2H_5.C_2H_5.C_2H_5]_2$.

Dimorph.

1. Modifikation.

Spez. Gew. 2,196.

Monoklin prismatisch.

$$a:b:c = 1{,}4515:1:?;\quad \beta = 132°20'.$$

Beobachtete Formen: $c\{001\}$, $m\{110\}$, $a\{100\}$.

Durch Verdunsten der HBr-haltigen, wässerigen Lösung erhielt ich trotz wiederholter Kristallisationsversuche immer nur Kristalle, welche die oben genannten Formen aufwiesen, so daß es unmöglich war, das Achsenverhältnis vollständig zu berechnen. Die Kristalle waren zum größten Teil tafelig nach $c\{001\}$, manchmal waren auch c und m gleichmäßig ausgebildet.

$$a:c = 47°40',$$
$$a:m = 47\ \ 1,$$
$$c:m = 62\ \ 48.$$

Spaltbarkeit war wegen zu geringer Größe der Kristalle nicht bestimmbar.

2. Modifikation.

Spez. Gew. 2,178.

Diese Modifikation schied sich bei gewöhnlicher Temperatur in regulären, vollkommen einfachbrechenden Oktaedern ab, aber immer erst, nachdem sich ein großer Teil des Salzes in der ersten Modifikation ausgeschieden hatte. Eine Untersuchung auf Spaltbarkeit war wegen geringer Größe der Kristalle unmöglich. Eine Kristallisation aus warmer Lösung (im schwedischen Topf) würde vermutlich bessere Resultate liefern.

Tripropylammoniumbromoseleniat.

$SeBr_6[NH.C_3H_7.C_3H_7.C_3H_7]_2$.

Spez. Gew. 1,920.

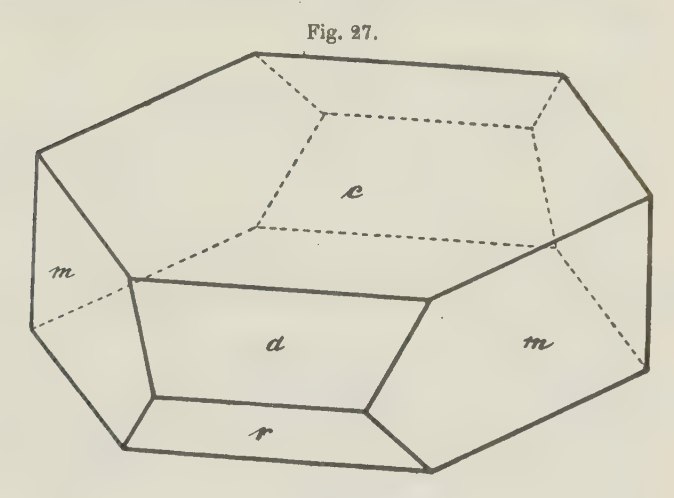
Monoklin prismatisch.

$$a:b:c = 1{,}3421:1:1{,}7711;\quad \beta = 114°20'.$$

Aus dem schleimigen Niederschlag, der sich bei der Darstellung des Salzes infolge Entmischung auf dem Boden des Gefäßes niedersetzte, schieden sich nach längerem Stehen tiefdunkelrote, tafelige Kristalle ab. $c\{001\}$ war durchweg vorherrschend ausgebildet (Fig. 27).

Beobachtete Formen: $c\{001\}$, $d\{101\}$, $r\{\bar{1}01\}$, $m\{110\}$.

Fig. 27.



	Beobachtet:	Berechnet:
$c:m = (001):(110) =$	*74° 53′	—
$c:d = (001):(101) =$	*37 55	—
$m:m = (110):(\bar{1}10) =$	78 19	78° 30′
$c:r = (001):(\bar{1}01) =$	69 29	69 13
$d:m = (101):(110) =$	*55 57	—

Tripropylammoniumbromostannat.

$SnBr_6[NH.C_3H_7.C_3H_7.C_3H_7]_2$.

Dimorph.

1. Modifikation.

Spez. Gew. 1,940.

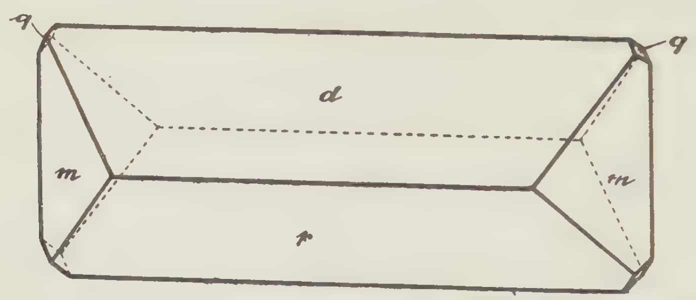
Monoklin prismatisch.

$$a:b:c = 0,71893:1:1,2902: \quad \beta = 98^\circ 27' 50''.$$

Das Salz zeigte starke Entmischungserscheinungen, wobei sich auf dem Boden des Gefäßes ein schmutzig-gelber, schleimiger Niederschlag bildete. Nach etwa zwei Wochen verwandelte sich diese ganze Masse ohne vorherige sichtbare Übergangsstufen in ein Aggregat von Kristallen der ersten Modifikation. Diese waren beim Herausnehmen trüb und undurchsichtig und waren nach $r\{\bar{1}01\}$ tafelig ausgebildet (Fig. 29). Aus der überstehenden, vom Niederschlag abgegossenen Lösung erhielt ich durch Verdunstung wasserklare, gut spiegelnde Kristalle derselben Modifikation, jedoch mit an-

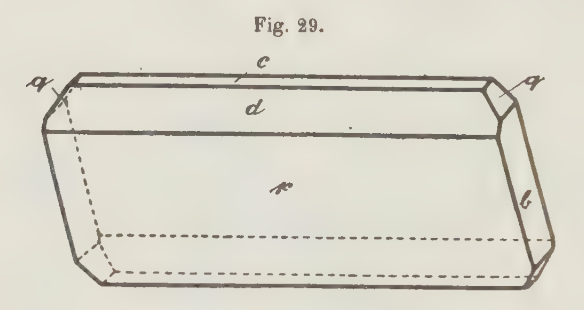
derem Habitus und anderen Flächen (Fig. 28). Trotzdem die Kristalle gut spiegelten, stimmten die Messungen bei verschiedenen Individuen nicht entsprechend gut überein, sondern zeigten Abweichungen bis zu 20′.

Fig. 28.



Beobachtete Formen: $m\{110\}$, $d\{101\}$, $r\{\bar{1}01\}$, $q\{011\}$, $c\{001\}$, $b\{010\}$.

Fig. 29.



	Beobachtet:	Berechnet:
$m : m = (110) : (1\bar{1}0) =$	*70° 50′	—
$r : d = (\bar{1}01) : (101) =$	122 22	122° 1′
$r : m = (\bar{1}01) : (\bar{1}\bar{1}0) =$	45 38	45 52
$q : m = (011) : (\bar{1}10) =$	58 3	57 59
$d : q = (101) : (011) =$	*69 2	—
$m : d = (110) : (101) =$	*43 26	—
$d : c = (101) : (001) =$	54 30	54 32½
$b : q = (010) : (011) =$	37 50	38 5

Vollkommene Spaltbarkeit beobachtete ich nach $q\{011\}$, deutliche nach $d\{101\}$.

2. Modifikation.

Diese erhielt ich durch Verdunsten der Lösung neben den Kristallen der 1. Modifikation in dunkelroten nadelförmigen, oft auch rhomboederähnlichen Kristallen, die starke Streifung auf den Rhomboederflächen nach $\{11\bar{1}\}$ der scheinbar trigonalen Struktur aufwiesen. Messung und weitere Untersuchung war nicht möglich, da die Kristalle nur sog. Kristallskelette

bildeten, die bei leisester Berührung zerbrachen. Bei längerem Stehen der Lösung wurden die Kristalle dieser 2. Modifikation von denen der ersten langsam aufgezehrt. Bei verschiedenen Kristallisierversuchen beobachtete ich Kristalle der 1. Modifikation mit stark verzerrtem Habitus, die sektorenweise aus zwei gegenüberliegenden Partien der 1. (gelben) und ebenso zwei Partien der 2. (roten) Modifikation zusammengesetzt waren.

Tripropylammoniumbromotelluriat.

$TeBr_6[NH . C_3H_7 . C_3H_7 . C_3H_7]_2$.

Dimorph.

1. Modifikation.

Spez. Gew. 1,904.

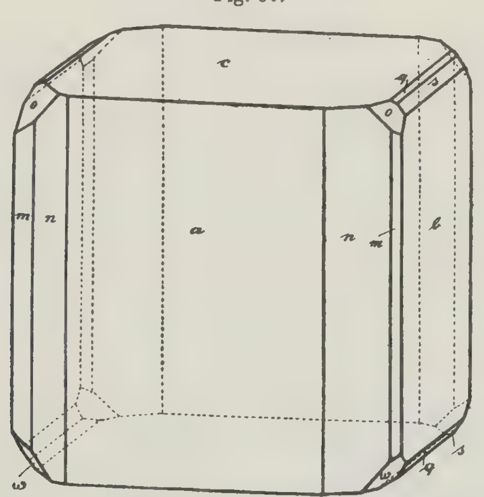
Monoklin prismatisch.

$a : b : c = 0,69673 : 1 : 0,7024; \quad \beta = 98°33'30''$.

Beobachtete Formen: $a\{100\}$, $b\{010\}$, $c\{001\}$, $m\{110\}$, $n\{210\}$, $q\{011\}$, $s\{021\}$, $o\{121\}$, $\omega\{12\bar{1}\}$.

Die Kristalle dieser Modifikation wurden ebenso wie die der zweiten durch Verdunstung im Exsikkator erhalten. Die Pinakoidflächen waren vorherrschend entwickelt, so daß die Kristalle einige Ähnlichkeit mit Würfeln zeigten (Fig. 30).

Fig. 30.

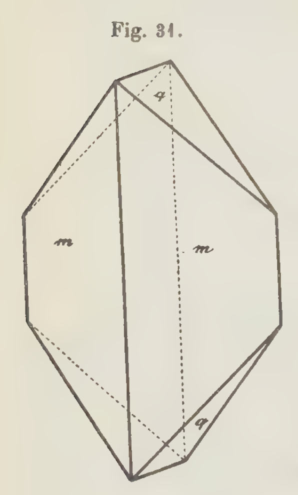


		Beobachtet:	Berechnet:
$a : c$	$= (100) : (001) =$	*81°26′30″	—
$a : m$	$= (100) : (110) =$	*34 34	—
$a : n$	$= (100) : (210) =$	19 5	19°11′
$a : o$	$= (100) : (121) =$	56 13	56 33½
$c : q$	$= (001) : (011) =$	*34 47	—

	Beobachtet:	Berechnet:
$c:s = (001):(021) =$	19° 10′	19° 21′
$b:m = (010):(110) =$	55 20	55 26

Deutliche Spaltbarkeit besteht nach $a\{100\}$, undeutliche nach $b\{010\}$.

Fig. 31.



2. Modifikation.

Spez. Gew. 1,920.

Rhombisch.

$$a:b:c = 0,63279:1:1,0824.$$

Beobachtete Formen: $m\{110\}$, $q\{011\}$, in Spuren $r\{101\}$ (Fig. 31).

	Beobachtet:	Berechnet:
$m:m = (110):(1\bar{1}0) =$	*64° 39′	—
$q:q = (011):(0\bar{1}1) =$	*94 32	—
$m:q = (110):(011) =$	66 59	66° 52′
$m:r = (\bar{1}\bar{1}0):(\bar{1}01) =$	42 56	43 9

Auf $m\{110\}$ ist das Bild einer optischen Achse sichtbar.

Allgemeiner Teil.

Nachdem die Beschreibung der einzelnen Salze abgeschlossen ist, sollen im folgenden Teil die Beziehungen dargelegt werden, welche diese Salze unter sich und mit den Chloro- und Bromoplatinaten der aliphatischen Amine verbinden. Um aber die folgende Besprechung übersichtlicher zu gestalten, schien es mir gut den ganzen Stoff in drei Gruppen zu teilen, in denen die gegenseitigen Beziehungen der obengenannten Salze geschildert werden sollen in Rücksicht

a) auf Polymorphie,
b) auf Morphotropie,
c) auf Isomorphie.

A. Polymorphie.

Ein allgemeiner Überblick über die verschiedenen Modifikationen, die bei den oben beschriebenen Salzen auftreten, läßt im Großen und Ganzen eine sehr weitgehende Analogie erkennen zwischen diesen und den von Dr. Ries bearbeiteten Chloroplatinaten der aliphatischen Amine. Einzelne Salze liefern eine interessante Bestätigung der Gesetze über Verlagerung der Stabilitätsgebiete der verschiedenen Modifikationen, wie sie Dr. Ries in seiner Abhandlung: »Chemisch-kristallographische Untersuchung der

Chloro- und Bromoplatinate und -stannate der quaternären Ammoniumbasen«[1]) aufgestellt hat. Von allen im ersten Teil bearbeiteten Salzen zeigt sich am schärfsten charakterisiert die Gruppe der Monamine, sowohl was die Merkmale der einzelnen Glieder anlangt, als insbesondere durch den klar erkennbaren Aufbau ihrer Modifikationen.

Allen diesen Monaminen ist eigen der negative Charakter der Doppelbrechung, bei allen steht die optische Achsenebene (bzw. optische Achse bei den einachsigen Körpern) senkrecht zu der Hauptebene der Spaltbarkeit, bei allen (mit Ausnahme der Äthylamin- und Isobutylaminsalze) bilden die beiden Ebenen der Spaltbarkeit einen Winkel von 74°—76° ca. Der Übersicht halber seien hier die Winkel der Spaltungsprismen zusammengestellt:

$SeBr_6[NH_3 . CH_3]_2$	74° 9′
$SnBr_6[NH_3 . CH_3]_2$	73 44
$SeBr_6[NH_3 . C_3H_7]_2$	74 10
$SnBr_6[NH_3 . C_3H_7]_2$	74 4
$TeBr_6[NH_3 . C_3H_7]_2$	73 57
$SnBr_6[NH_3 . iC_3H_7]_2$	75 40[2])
$SeBr_6[NH_3 . C_4H_9]_2$	76 12
$SnBr_6[NH_3 . C_4H_9]_2$	76 56
$TeBr_6[NH_3 . C_4H_9]_2$	76 40

Noch wichtiger sind die eigentlichen Polymorphieverhältnisse dieser Gruppe. Es treten nämlich hier drei Modifikationen auf, die überdies noch durch pseudosymmetrischen Aufbau miteinander verbunden sind. Diese sind, nach Temperaturstufen bzw. Stabilität geordnet: zwei pseudotrigonale, nämlich eine monokline, bei niedriger Temperatur beständige und eine rhombische, und schließlich, als die der höchsten Temperaturlage entsprechende, die trigonale Modifikation. $SeBr_6[NH_3 . CH_3]_2$ und $SnBr_6[NH_3 . CH_3]_2$ treten bei gewöhnlicher Temperatur in der trigonalen Modifikation auf mit vollkommener Spaltbarkeit nach $c\{111\}$; sie sind in Habitus und Achsenwinkel dem entsprechenden *Pt*-Salz ganz analog. Jedoch im Unterschied von diesem *Pt*-Salz erwiesen sich die trigonalen Rhomboeder des *Se*- und *Sn*-Salzes nicht als homogene Gebilde, sondern sie sind zusammengesetzt aus zweiachsigen Lamellen nach $(11\bar{1})$. Im konvergenten Licht zeigen Spaltblättchen nach $c\{111\}$ unregelmäßig abwechselnd ein- und zweiachsige Partien, Erscheinungen, die die Annahme nahelegen, daß die Lamellen eine Anordnung besitzen ähnlich der Glimmerkombination nach Reusch. Beim Erwärmen auf 186°—188° C. geht $SnBr_6[NH_3 . CH_3]_2$ in eine optisch einachsige trigonale Modifikation über. Diese Dimorphie konnte bei $PtCl_6[NH_3 . CH_3]_2$ von

1) Zeitschr. f. Krist. **49.** Bd., 584 ff.

2) Aus einer von Dr. Ries mir überlassenen Kristallisation dieses Salzes konnte ich ein einziges Mal die Zone [100, 001] messen; eine weitere Messung war nicht möglich.

Dr. Ries nicht festgestellt werden, er hatte vielmehr vollkommen homogene einachsige Kristalle vor sich. Daraus erhellt, daß das Stabilitätsgebiet der weniger symmetrischen zweiachsigen Modifikation bei $SnBr_6[NH_3.CH_3]_2$ und $SeBr_6[NH_3.CH_3]_2$ in die Temperaturlage über 0° C. heraufgerückt ist. Als Grund hierfür möchte ich das von Dr. Ries aufgestellte Gesetz ansehen, »daß die Temperaturlage der verschiedenen Modifikationen abhängig ist von zwei Faktoren, nämlich dem Molekulargewicht und der Symmetrie des (chemischen) Moleküls«[1]. Im vorliegenden Fall, wo die Symmetrie der Vergleichssubstanzen dieselbe ist, kann nur die Verschiedenheit des Molekulargewichtes für das Auftreten verschiedener Modifikationen ausschlaggebend sein. In der Tat ist bei $SnBr_6[NH_3.CH_3]_2$ und $SeBr_6[NH_3.CH_3]_2$ durch Einfügen der Br-Atome eine erhebliche Erhöhung des Molekulargewichtes eingetreten wie folgende Übersicht zeigt:

$PtCl_6[NH_3.CH_3]_2$	Mol.-Gew.:		472,086
$SeBr_6[NH_3.CH_3]_2$	»	»	622,846
$SnBr_6[NH_3.CH_3]_2$	»	»	662,346

Bei $Pt(Sn, Se)Br_6[NH_3.CH_3]_2$ ist also die Existenz zweier Modifikationen durch Beobachtung nachgewiesen, eine einachsige, trigonale und eine zweiachsige, über deren Kristallsystem ich erst am Schlusse dieses Kapitels meine Angabe machen und begründen werde.

Dem Gesagten zufolge muß auch bei Äthylammoniumbromoseleniat sich eine zweiachsige Modifikation voraussehen lassen. So klar, wie bei den vorigen Salzen, tritt hier diese Modifikation nicht zu Tage, aber doch klar genug, um ihre Existenz mit Sicherheit zu erschließen, wenn sie auch mit dem Polarisationsmikroskop als Lamellen nicht nachgewiesen werden konnte. Auf der Fläche $c\{111\}$ der trigonalen Modifikation von Äthylammoniumbromoseleniat traten nämlich immer sehr zahlreiche Knickungen auf parallel den Seiten des Hexagons, die also ganz dieselbe Lage haben, wie die Zwillingslamellen bei $Sn(Se)Br_6[NH_3.CH_3]_2$ und auf eine polysymmetrische Zusammensetzung aus sehr feinen Lamellen hindeuten. Äthylammoniumbromoseleniat reiht sich also ganz ungezwungen in die polymorphe Gruppe der durch die Methylammoniumsalze begonnenen Gruppe ein.

Bei Propylammoniumbromoseleniat bewirkt die durch den Eintritt der Gruppe C_3H_7 in das Molekül bedingte Erhöhung des Molekulargewichtes eine weitere Verlagerung der Stabilitätsgebiete nach oben. Dies äußert sich darin, daß bis zu etwa 70°—80° C. eine monokline Modifikation auftritt, die in den Winkeln der Zone $[110, 1\bar{1}0]$ sich ziemlich hexagonaler Symmetrie nähert und bei der vorgenannten ungefähren Temperaturlage in eine trigonale, jedenfalls mit der trigonalen Modifikation von Methylammoniumbromoseleniat isomorphe übergeht. Jedenfalls scheidet sich aus heißen Lösungen

1) Zeitschr. f. Krist. **49.** Bd., S. 590.

des Salzes beim Abkühlen eine vollkommen homogene, einachsige Modifikation aus, die bei weiterer Abkühlung in Lamellen einer zweiachsigen Modifikation zerfällt, deren letztes Stadium jedenfalls mit den makroskopisch erhaltenen, monoklinen Kristallen identisch ist. Bei Propylammoniumbromostannat und -telluriat ist infolge des höheren Molekulargewichts eine weitere Erhöhung der Stabilitätsgebiete eingetreten; infolgedessen konnte die trigonale Modifikation nicht mehr durch Abkühlung aus der Lösung der Salze erhalten werden, wohl aber durch Erhitzen von Spaltblättchen nach {001} der monoklinen Modifikation.

Die gleiche gesetzmäßige Verlagerung der Stabilitätsgebiete nach höheren Temperaturen bei steigendem Molekulargewicht fand ich auch bei *n*-Butylammoniumbromotelluriat bestätigt. Beim entsprechenden Selensalz konnte ich wegen des tiefliegenden Schmelzpunktes eine Änderung der optischen Verhältnisse beim Erwärmen nicht beobachten. *n*-Butylammoniumbromostannat tritt bei gewöhnlicher Temperatur in einer monoklinen Modifikation auf, die nach ihren optischen und Spaltbarkeitsverhältnissen unzweifelhaft der monoklinen Modifikation der *n*-Propylammoniumsalze entspricht. Beim Abkühlen erhitzter Spaltblättchen nach $c\{001\}$ von $TeBr_6[NH_3.C_4H_9]_2$ trat bei einem bestimmten Temperaturpunkte, den ich nicht näher bestimmen konnte, regelmäßig ein sprungweises Auseinandergehen der beiden Achsenpunkte ein. Aus dieser diskontinuierlichen Änderung der optischen Verhältnisse bei bestimmter Temperatur ist der Übergang in eine andere zweiachsige Modifikation zu erschließen. Es besteht also bei Butylammoniumbromotelluriat folgende Modifikationsreihe:

a) monokline Modifikation bei gewöhlicher Temperatur,
b) zweiachsige Modifikation bei höherer Temperatur,
c) trigonale Modifikation über dem Schmelzpunkt.

Über den kristallographischen Charakter der unter b) angeführten zweiachsigen Modifikation sollen die folgenden Salze Aufschluß geben, die ich zusammenfasse, weil sie in ihrem Auftreten viel Gemeinsames haben. Es sind dies die Salze mit einem Isopropyl- bzw. einem Isobutylammonium-Radikal. Vor allem ist hier auffallend, daß bei den Salzen mit Isoradikalen gegenüber den Isomeren mit normalen Radikalen eine Verlagerung der Stabilitätsgebiete nach abwärts eintritt, eine Erscheinung, die bei den Platinaten, Stannaten, Telluriaten und Seleniaten zu beobachten ist. So kristallisiert *n*-Propylammoniumchloroplatinat bei gewöhnlicher Temperatur bis zum Schmelzpunkt monoklin, während bei Isopropylammoniumchloroplatinat die monoklinen Lamellen nur noch bis 32° C. existenzfähig sind und dann rhombische, pseudohexagonale Symmetrie annehmen. *n*-Butylammoniumbromostannat kristallisiert bei gewöhnlicher Temperatur monoklin, Isobutylammoniumbromostannat aber rhombisch, *n*-Butylammoniumbromoseleniat

und -telluriat kristallisieren bei gewöhnlicher Temperatur monoklin, die entsprechenden Isobutylammoniumsalze aber trigonal. Es bestehen also bei den primären Isoaminplatinaten, -stannaten usw. drei Modifikationen, eine monokline (in Lamellen bei $PtCl_6[NH_3.iC_3H_7]_2$), eine rhombische und eine trigonale; letztere konnte ich zweifelsfrei auch bei Isobutylammoniumbromostannat nachweisen. Da nun die trigonale Modifikation des von mir untersuchten Isobutylammoniumseleniats und -tellnriates durch ihren optischnegativen Charakter und die Hauptspaltungsebene nach der Basis ihre Kongruenz mit der trigonalen Modifikation von Methyl- und Äthylammoniumbromoseleniat beweisen, ist es wohl auch berechtigt, die weniger symmetrischen Modifikationen der Isobutylsalze mit den bei den vorhergehenden Salzen auftretenden zweiachsigen Modifikationen in Verbindung zu bringen. Darnach wären auch für die vorausgehenden normalen Salze drei Modifikationen anzunehmen: eine monokline, eine rhombische und eine trigonale, welch letztere beiden außerdem zueinander im Verhältnis der Polysymmetrie stünden. In dieser Annahme bestärkte mich die Tatsache, daß Dr. Ries von n-Butylammoniumchlorostannat und -platinat eine rhombische, pseudohexagonale Modifikation dargestellt und untersucht hat. Ferner haben Dr. Ries bei n-Propylammoniumchlorostannat und Verfasser bei n-Propylaminbromoseleniat beim Abkühlen erhitzter Spaltblättchen nach $c\{001\}$ zwei regelmäßig nacheinander auftretende Systeme von Zwillingslamellen beobachtet, von denen vielleicht das bei niedriger Temperatur auftretende der monoklinen, das bei höherer Temperatur stabile der rhombischen Modifikation zuzuschreiben wäre. Auf Grund dieser Zusammenhänge möchte ich die diskontinuierliche Änderung des Achsenwinkels beim Abkühlen erhitzter Spaltblättchen von $TeBr_6[NH_3.C_4H_9]_2$ als eine Folge des Übergangs von der rhombischen in die monokline Modifikation betrachten. Nach all diesem darf es wohl als feststehendes Resultat angesehen werden, daß die Chloro- und Bromoplatinate, -stannate -telluriate und -seleniate mit einer Alkylamingruppe in drei Modifikationen auftreten, einer monoklinen, einer rhombischen und einer trigonalen.

Ähnliche Polymorphieverhältnisse herrschen in der zweiten Gruppe, in der zwei H-Atome des Ammoniumbromoseleniates durch Alkyle ersetzt sind. Nur ist hier infolge des bedeutend höheren Molekulargewichts von vornherein damit zu rechnen, daß die Stabilitätsgebiete der einzelnen Modifikationen bedeutend emporgehoben sind. Es wird also die bei den Salzen der vorigen Gruppe wenigstens durch Erhitzen erhältliche trigonale Modifikation hier überhaupt nicht mehr erreichbar sein, da die untere Grenze ihrer Stabilität voraussichtlich schon oberhalb des Schmelzpunktes liegt. Ferner ist infolge der veränderten Symmetrie des chemischen Moleküls durch den Eintritt zweier Alkylreste vorauszusehen, daß, wenn auch die Raumgitter der entstehenden Modifikationen dieselben bleiben, wie bei der

ersten Gruppe, doch die Punktsysteme und damit die Symmetrieverhältnisse Änderungen unterworfen sein werden, z. B. in bezug auf die Spaltbarkeit.

Dimethylammoniumbromoseleniat und -telluriat erhielt ich stets nur in der rhombischen Modifikation mit dem Achsenverhältnis 0,98356:1:1,9409 bzw. 1,0105:1:1,9292, die also mit der 2. Modifikation von Dimethylammoniumchloroplatinat isomorph ist und auch die gleiche Ebene vollkommener Spaltbarkeit (*q* {011}) aufweist, wie dieses. Bei Dimethylammoniumbromotelluriat und -stannat erhielt ich beim raschen Abkühlen heißgesättigter Lösungen wiederholt rhombische Durchkreuzungsdrillinge nach Art des Witherit, die oft das Ansehen hexagonaler, aus sechs Sektoren zusammengesetzter Blättchen hatten. Diese Bildung hexagonaler Pseudosymmetrie deutet auf das Bestehen einer hexagonalen (trigonalen) Modifikation, wohl bei höherer Temperatur hin. Die gleiche Gesetzmäßigkeit besteht bei Dimethylammoniumbromostannat. Während bei Methyläthylammoniumbromoplatinat und -chlorostannat noch eine rhombische Modifikation auftritt, jedoch mit Spaltbarkeit nach {101}, ist von Diäthylammoniumbromoseleniat und allen anderen mit Diäthylammonium gebildeten Salzen bei gewöhnlicher Temperatur nur eine monokline Modifikation beständig, die zum Teil in rhombendodekaëderähnlichen, zum Teil in prismatischen Kristallen auftritt, welche Spaltbarkeit nach {110} und {101} aufweisen. Eine zweite, ebenfalls zweiachsige Modifikation hat Dr. Ries beim Erhitzen auf 144° (bzw. 146°) bei Diäthylammoniumchloroplatinat (bzw. -stannat) konstatieren können. Beim Kristallisieren aus dem Schmelzfluß konnte ich bei Diäthylammoniumbromoseleniat ebenfalls durch die Änderung der Doppelbrechung eine zweite, bei höherer Temperatur beständige Modifikation nachweisen, über deren Kristallsystem ich keine Angaben machen kann. Die gleiche geringe Ausbeute hinsichtlich der Polymorphie lieferten die Dipropylammoniumsalze. Dipropylammoniumbromoseleniat und -telluriat traten nur in einer, mit der von Dr. Ries als 1. Modifikation von Dipropylammoniumbromoplatinat bezeichneten isomorphen Modifikation auf. Nur Dipropylammoniumbromostannat ließ mehrere Modifikationen erkennen, deren Eingliederung in eine bestimmte polymorphe Reihe mangels weiterer Beobachtungen an analog zusammengesetzten Körpern vorläufig nicht möglich ist. Die mit dem entsprechenden *Se*- und *Te*-Salz isomorphe 1. Modifikation von Dipropylammoniumbromostannat erhielt ich einmal in flachen Tafeln nach *b*{010}. Beim Erwärmen dieser tafelförmigen Kristalle traten ‖ der Kante [010,210] sehr zahlreiche Lamellen auf, die eine andere optische Orientierung, jedoch auch schiefe Auslöschung besaßen und beim Abkühlen wieder verschwanden. Weitere Angaben über Kristallsystem usw. dieser Lamellen sind mir nicht möglich. Eine 3. Modifikation dieses Salzes hatte den gleichen Habitus wie die von Dr. Ries dargestellte 2. Modifikation von Dipropylammoniumbromoplatinat; sie erwies sich aber im Unterschied von dieser nicht als monoklin,

sondern als rhombisch mit nahezu tetragonaler Symmetrie. Diese zeigte beim Erwärmen keine Veränderung ihrer optischen Verhältnisse. Es bedarf jedenfalls noch weiterer Untersuchungen, um die Polymorphieverhältnisse dieser Gruppe weiter aufzuhellen.

Größeren Reichtum an Modifikationen und klarere Zusammenhänge mit der Ausgangssubstanz, dem Ammoniumbromoseleniat, zeigen die Salze, die sich durch Eintritt dreier Alkylgruppen in das Ammonium ableiten. Hier hat das chemische Molekül durch die Annäherung an die Tetraalkylderivate einen höheren Grad von Symmetrie erreicht, was dadurch seinen Ausdruck findet, daß bei diesen Salzen reguläre Oktaeder ziemlich häufig auftreten. Trimethylammoniumbromoseleniat kristallisiert bei gewöhnlicher Temperatur in rhombischen Prismen, die im Winkel 010:110 und damit auch im Achsenverhältnis $a:b$ eine auffallende Übereinstimmung mit dem von Dr. Ries dargestellten Dimethyläthylammoniumchloroplatinat aufweisen. Bei nur wenig höherer Temperatur, bei 18° C., treten vollkommen einfachbrechende, reguläre Oktaeder ohne weitere Kombination auf. Trimethylammoniumbromostannat wurde von mir nicht durch Verdunsten, sondern durch Abkühlung heißer gesättigter Lösung erhalten. Bei ziemlich rascher Abkühlung, die dadurch herbeigeführt wurde, daß ich die heiße Lösung nach Ablöschen des Feuers auf dem Wasserbade stehen ließ, erhielt ich große Oktaeder von blaßgelber Farbe, ohne weitere Kombination. Jedoch waren diese Kristalle nicht homogen, sondern ließen eine sektorenweise Zusammensetzung aus doppeltbrechenden Lamellen nach {110} erkennen. Im Zusammenhang mit der rhombischen Modifikation des *Se*-Salzes vermute ich, daß diese Lamellen ebenfalls dem rhombischen System angehören. Zu derselben Klasse gehört Dimethyläthylammoniumbromoseleniat; nur hat das höhere Molekulargewicht hier eine Verlagerung der Stabilitätsgebiete herbeigeführt, sodaß außer der rhombischen und regulären noch eine monokline Modifikation in den Kristallisationsbereich zwischen 0° und 100° heraufgerückt ist. Diese weist eine gesetzmäßige Verzerrung ihrer Formen auf insofern, als bei allen untersuchten Kristallen die Formen $m\{110\}$, $\omega\{\bar{1}12\}$ und $o\{132\}$ nur mit der Hälfte ihrer Flächen ausgebildet sind. Bei etwas höherer Temperatur ist von diesem Salz eine rhombische Modifikation stabil, die nach ihrem Achsenverhältnis kaum zu der rhombischen Modifikation des Trimethylammoniumbromoseleniates und ebensowenig zu derselben Modifikation des Dimethyläthylammoniumchloroplatinates in Beziehung steht Eine dritte, reguläre Modifikation bildet sich bei nur wenig höherer Temperatur in kleinen Oktaedern. Sehr abweichend verhalten sich die Derivate mit drei Äthylamingruppen. Triäthylaminbromoseleniat lieferte nur eine monokline Modifikation, deren Hauptwinkel allerdings eine unverkennbare Annäherung an die Winkel des regulären Systems zeigen, wie sich aus folgender Zusammenstellung ergibt.

	Triäthylammonium-bromoseleniat:	Regul. System:
100:110 =	50° 50½′	45°
111:1$\bar{1}$1 =	75° 45′	70° 31,8′
001:111 =	50° 34′	54° 44′ 7″

Außerdem zeigt auch die vollkommene Spaltbarkeit nach {111} den pseudoregulären Aufbau dieser Modifikation. Beim Erwärmen von Spaltblättchen nach *c*{001} und *o*{111} beobachte ich bis zum Schmelzen keine neue Modifikation.

Triäthylammoniumbromostannat schied sich bei gewöhnlicher Temperatur in monoklinen, mit dem entsprechenden Platinsalz isomorphen Kristallen ab, die eine sehr große Ähnlichkeit mit dem regulären Dodekaeder besaßen. Triäthylammoniumbromotelluriat kristallisiert in zwei Modifikationen, die sich nacheinander bei gewöhnlicher Temperatur ausscheiden. Von der ersten, monoklinen konnte nur das Achsenverhältnis $a:b$ bestimmt werden, da an Formen bloß Basis und Prisma entwickelt waren. Eine Beziehung dieser Modifikation zu einem der andern trialkylierten Salze ist vorläufig nicht nachzuweisen. Die reguläre Modifikation trat beim Verdunsten in sehr kleinen Oktaedern auf, die eine Untersuchung auf Spaltbarkeit nicht zuließen. Die gleiche Isoliertheit der auftretenden Modifikationen mußte ich konstatieren bei der letzten Gruppe der von mir untersuchten trialkylierten Salze, nämlich bei Tripropylammoniumbromoseleniat, -stannat und -telluriat. Das erste erhielt ich in einer monoklinen, das zweite in einer monoklinen und in einer zweiten, nicht näher bestimmbaren Modifikation; das dritte endlich existiert in drei Modifikationen: in einer wahrscheinlich triklinen, die ich wegen vollständiger Trübung der Flächen nicht messen konnte, in einer monoklinen, einem regulären Hexaeder ähnlichen und auch nach {100} spaltbaren, schließlich in einer rhombischen Modifikation. Bei all diesen verschiedenen Modifikationen, die wegen der lückenhaften Beobachtungen noch nicht in gegenseitige Beziehungen gesetzt werden können, ebensowenig auch eine Vergleichung mit den schon früher dargestellten entsprechenden *Pt*-Salzen zulassen, sind jedenfalls noch viele Untersuchungen nötig, um den polymorphen Aufbau dieser Gruppe mit derselben Klarheit und Sicherheit darzulegen, wie etwa bei der ersten Gruppe, den Salzen mit nur einem Alkylamin.

B. Morphotrope Beziehungen.

In diesem Abschnitt sollen, wie schon vorher, nicht nur die im vorausgehenden Teile beschriebenen Salze des Selens, Tellurs und Zinns untereinander verglichen, sondern stets auch die entsprechenden Platinsalze zum Vergleich herangezogen werden, da es sich ja darum handelt, die kristallographischen Gesetzmäßigkeiten innerhalb der Gruppe der Salze vom Typus

R_2MX_6, wobei R ein substituiertes Radikal, M ein säurebildendes Metall und X eines der Halogene bedeutet, immer klarer herauszustellen. Gerade in Rücksicht auf diese morphotropischen Untersuchungen, für die eine zuverlässige Bestimmung der spezifischen Gewichte unerläßliche Voraussetzung ist, stellten sich der vorliegenden Arbeit große Schwierigkeiten entgegen. Der erste hinderliche Umstand war, daß sich die Seleniate in Acethylentetrabromid lösten, sodaß diese Flüssigkeit zur Bestimmung der spezifischen Gewichte nicht verwendet werden konnte. Methylenjodid erwies sich als brauchbarer, wenigstens erfolgte die Lösung, wie ein Probeversuch zeigte, so langsam, daß sie als Fehlerfaktor bei der spezifischen Gewichtsbestimmung kaum in Betracht kommen konnte. Der gegenwärtig sehr hohe Preis dieser Substanz machte es mir unmöglich, eine für alle Bestimmungen ausreichende Menge zu beschaffen, sodaß ich besonders bei den letzten, den trialkylierten Salzen, teilweise mit einer geringen Beimischung von Acetylentetrabromid arbeiten mußte. Diese Bestimmungen des spezifischen Gewichtes mußten naturgemäß ziemlich rasch gemacht werden, sodaß die bei den trialkylierten Seleniaten und Telluriaten angegebenen Zahlen nur Näherungswerte darstellen. Ein anderer Umstand, der bei den Seleniaten diese spezifischen Gewichtsbestimmungen ungünstig beeinflußte, waren die stark hygroskopischen Eigenschaften dieser Salze. In der kurzen Zeit, während der die Kristalle zum Zwecke der Bestimmung des spezifischen Gewichtes in kleinere Splitter gespalten wurden, hatten sie bereits etwas Feuchtigkeit angezogen, wie die auf der Unterlage entstehenden Flecken zeigten. — Die Bestimmung der spezifischen Gewichte erfolgte mit der Mohr-Westphalschen Wage. Als Wägeflüssigkeit diente Methylenjodid, das mit Toluol verdünnt wurde. — Unter den morphotropen Beziehungen sollen im Folgenden behandelt werden die morphotropen Wirkungen

a) der Substitution der Ammoniumwasserstoffe durch Alkylreste,
b) der Substitution von Chlor durch Brom,
c) der Substitution von Platin durch Zinn, Tellur und Selen.

In ähnlicher Weise, wie bei den Chloroplatinaten durch Ries festgestellt wurde, lassen sich auch bei den vorstehend beschriebenen Salzen vier Typen unterscheiden d. h. Flächenkomplexe, die entweder die einfachen Formen des regulären bzw. tetragonalen Kristallsystems selbst sind, oder doch noch deutlichen Zusammenhang mit denselben erkennen lassen, indem sie als durch eine homogene Deformation aus jenen entstanden gedacht werden können. Diese vier Typen sind der oktaedrische, hexaedrische, dodekaedrische und tetragonale. Das Auftreten dieser Typen gibt wichtige Anhaltspunkte dafür, in welcher Weise sich die Ersetzung der Ammoniumwasserstoffe in der Ausgangssubstanz für die ganze Reihe, dem Ammoniumbromoseleniat, vollzieht, bzw. welche Art »homogener Deformation« die

einzelnen Alkylgruppen in der oktaedrischen Struktur dieses Salzes herbeiführen. Da bei der Auffassung der morphotropen Änderungen als eine Art homogener Deformation (Groth, Einl. in d. chem. Kristallogr., S. 25) es sich annehmen läßt, daß diese Deformationen um so stärker in die Erscheinung treten werden, je mehr Wasserstoffatome des Ausgangssalzes durch Alkylreste ersetzt werden, so ist es naturgemäß die in dieser Hinsicht bestehenden Gesetzmäßigkeiten derart darzustellen, daß jeweils die monalkylierten, di- und trialkylierten Salze zusammengefaßt werden.

1. Gruppe: $(NH_3 . R)_2 Sn(Te, Se) Br_6$. ($R$ = Alkylrest)

$SeBr_6[NH_4]_2$	oktaedrisch	(regulär),
$SeBr_6[NH_3 . CH_3]_2$	»	(trigonal),
$SnBr_6[NH_3 . CH_3]_2$	»	»
$SeBr_6[NH_3 . C_2H_5]_2$	»	»
$SnBr_6[NH_3 . C_2H_5]_2$	»	(hexagonal),
$SeBr_6[NH_3 . C_3H_7]_2$	»	(monoklin),
$SnBr_6[NH_3 . C_3H_7]_2$	»	»
$TeBr_6[NH_3 . C_3H_7]_2$	»	»
$SeBr_6[NH_3 . C_4H_9]_2$	»	»
$SnBr_6[NH_3 . C_4H_9]_2$	»	»
$TeBr_6[NH_3 . C_4H_9]_2$	»	»
$SeBr_6[NH_3 . iC_4H_9]_2$	»	(trigonal),
$TeBr_6[NH_3 . iC_4H_9]$	»	»
$SnBr_6[NH_3 . iC_4H_9]$	?	(rhombisch).

Diese Gruppe umfaßt also die Salze, die sich von Ammoniumbromoseleniat ableiten durch Ersetzung je eines Wasserstoffatoms durch Alkyle, beginnend mit der Methyl-, bis zur Butylgruppe einschließlich. Klar läßt sich in dieser Gruppe die morphotrope Wirkung des substituierten Ammoniumwasserstoffs verfolgen. Durch Vergleichung des Molekularvolumens der Substitutionsderivate mit dem der Ausgangssubstanz, sowie der betreffenden topischen Achsenverhältnisse ergibt sich, daß bei Methylammoniumbromoseleniat ein allgemeines Auseinanderrücken der Atome stattgefunden hat, daß aber die eigentliche Deformation der Raumeinheit beim Ausgangssalz (Kubus mit 90° Kantenwinkel) zu einem Rhomboeder (Pseudokubus mit 81° Kantenwinkel) vorwiegend in der Richtung einer der dreizähligen Symmetrieachsen des regulären Kristallsystems erfolgt ist.

	Mol.-Vol.:	Topische Achsen:
$SeBr_6[NH_4]_2$	178,80	$\chi = \psi = \omega = 5{,}6336$,
$SeBr_6[NH_3 . CH_3]_2$	214,70	$\chi = \psi = \omega = 6{,}0555$.

Diese zur Hauptachse im trigonalen, bzw. hexagonalen System gewordene Richtung ist es auch in den folgenden Salzen, welche die Wirkung der Substitution des Ammoniumwasserstoffs durch Äthyl, Propyl, Butyl und

Isobutyl erkennen läßt. Wie nämlich Groth (Einl. in d. chem. Krist., S. 34) gezeigt hat, ist es für die Erkenntnis der Zusammenhänge besser, bei den pseudohexagonal kristallisierenden Derivaten mit Propyl-, Isopropyl-, Butyl- und zweifelsohne auch Isobutylradikalen statt des gewöhnlichen rhombischen bzw. monoklinen Elementarparallelepipeds ein durch Habitus und Spaltbarkeit besser begründetes pseudohexagonales Prisma als Einheit der Kristallstruktur anzunehmen und aus ihm die topischen Achsen zu berechnen. Dabei ergibt sich die Tatsache auch für die vorstehend beschriebenen Salze, daß die pseudohexagonale Basis nur geringe Änderungen erfährt bei Eintritt von Propyl- oder Butylradikalen in das Molekül, daß dagegen die pseudohexagonale Hauptachse von Äthyl zu Propyl zu Butyl immer zunimmt.

	Mol.-Vol.:	Topische Achsen:		
$SnBr_6[NH_3 . C_2H_5]_2$	261,64	$\chi = 6{,}747$;		$\omega = 7{,}8298$,
$SnBr_6[NH_3 . C_3H_7]_2$	278,25	$\chi = 6{,}7375$;	$\psi = 6{,}9516$;	$\omega = 9{,}5455$,
$SnBr_6[NH_3 . C_4H_9]_2$	293,77	$\chi = 6{,}7813$;	$\psi = 6{,}8445$;	$\omega = 9{,}5830$.

Es ergibt sich also für diese Gruppe die Gesetzmäßigkeit, daß der Eintritt von je einem Alkylrest in eine Ammoniumgruppe zwar das reguläre Oktaeder der Ausgangssubstanz in zunehmendem Maße deformiert, je größere Alkylradikale eintreten, daß aber in Habitus und Spaltbarkeit ein dem Oktaeder analoger, aber deformierter Flächenkomplex, ein Oktaid, erhalten bleibt.

2. Gruppe: $[NH_2 . R_2]_2Sn(Te, Se)Br_6$.

Ein wesentlich anderes Bild gibt die Gruppe der Salze mit einem disubstituierten Ammoniumradikal, wie sie nachstehend aufgeführt wird.

	Oktaedr. Typus:	Hexaedr. Typus:	Dodekaedr. Typus:	Tetragon. Typu
$SeBr_6[NH_2 . CH_3 . CH_3]_2$				rhombisch: 0,98356:1:1,9
$SnBr_6[NH_2 . CH_3 . CH_3]_2$				rhombisch: 1,0004:1:1,9
$TeBr_6[NH_2 . CH_3 . CH_3]_2$				rhombisch: 1,0105:1:1,9
$SeBr_6[NH_2 . C_2H_5 . C_2H_5]_2$			monoklin: 0,92634:1:0,86398; $\beta = 93^\circ 9'$	
$SnBr_6[NH_2 . C_2H_5 . C_2H_5]_2$			monoklin: 0,9181:1:0,87471; $\beta = 94^\circ 4'$	
$TeCl_6[NH_2 . C_2H_5 . C_2H_5]_2$			monoklin: 0,91816:1:0,88588; $\beta = 92^\circ 37'$	
$SeBr_6[NH_2 . C_3H_7 . C_3H_7]_2$	monoklin: 1,3643:1:0,67337; $\beta = 92^\circ 42'$			
$SnBr_6[NH_2 . C_3H_7 . C_3H_7]_2$	monoklin: 1,3364:1:0,6767; $\beta = 93^\circ 38'$	rhombisch: 1,045:1:0,5035		
$TeBr_6[NH_2 . C_3H_7 . C_3H_7]_2$	monoklin: 1,3565:1:0,6765; $\beta = 91^\circ 16'$			

In dieser Gruppe treten sämtliche vier anfangs genannten Typen auf, bei den Dimethylsalzen der tetragonale, bei den Diäthylsalzen der dodekaedrische, bei den Dipropylsalzen der oktaedrische und (in einem Fall) der hexaedrische Typus. Der von Ries gewählte, von mir beibehaltene Ausdruck: tetragonaler, vielleicht besser pseudotetragonaler Typus für die rhombisch kristallisierenden disubstituierten Derivate findet seine Begründung in dem nahezu tetragonale Symmetrie erreichenden Verhältnis $a:b$, das bei den Dimethylsalzen nur um wenige Einheiten der 2. Dezimalstelle von 1 abweicht. Kombiniert man allerdings die von Ries gemachten Beobachtungen bei Dimethylammoniumchlorostannat und -platinat, wonach als bevorzugte Flächen {011} und {101} erscheinen, mit den von mir bei Dimethylammoniumbromostannat, -seleniat und -telluriat gefundenen Verhältnissen, so würde auch eine Einreihung unter den dodekaedrischen Typus begründet erscheinen. Denn während die von mir untersuchten Dimethylammoniumsalze mit den von Ries untersuchten die vollkommene Spaltbarkeit nach {011} gemeinsam haben, beobachtete ich bei Dimethylammoniumbromoseleniat sehr oft Zwillingsbildung nach {110}, niemals nach {101}, bei Dimethylammoniumbromostannat und -telluriat Durchdringungsdrillinge nach {110}. Eine Kombination dieser Beobachtungen, die bei diesen sonst ganz übereinstimmenden und sicher isomorphen Salzen nicht abzuweisen ist, würde als Gesamtheit der bevorzugten Flächen {011}, {110} und {101} ein Dodekaid geben und so die Einreihung unter den dodekaedrischen Typus rechtfertigen. Ohne allen Zweifel ist der dodekaedrische Typus festzustellen bei den Diäthylammoniumsalzen, bei denen schon der Habitus der Kristalle diese Form erkennen läßt. Die Einreihung von Dipropylammoniumbromoseleniat, -stannat und -telluriat unter den oktaedrischen Typus geschah mit Rücksicht auf die von Ries getroffene Einreihung von Dipropylammoniumbromoplatinat, das mit den genannten Salzen isomorph ist, da eigene Beobachtungen über Spaltbarkeit und eventuelle Zwillingsbildung wegen der Kleinheit der Kristalle nicht möglich waren. Für die Einreihung der zweiten, rhombischen Modifikation von Dipropylaminbromostannat war die stark vorherrschende Ausbildung von {100} und {010} maßgebend. Spaltversuche zur weiteren Aufhellung der Struktur waren aus dem vorhin angegebenen Grunde auch hier nicht möglich.

3. Gruppe: $[NH.R_3]_2 Sn(Te, Se)Br_6$.

	Oktaedr. Typus:	Dodekaedr. Typus:	Hexaedr. Typus:
$SeBr_6[NH.CH_3.CH_3.CH_3]_2$	regulär		rhombisch: 0,8941:1:0,48109
$SnBr_6[NH.CH_3.CH_3.CH_3]_2$	regulär		
$SeBr_6[NH.CH_3.CH_3.C_2H_5]_2$	regulär		
$SeBr_6[NH.C_2H_5.C_2H_5.C_2H_5]_2$	monoklin: 1,3100:1:1,3312; $\beta = 110°23'$		
$SnBr_6[NH.C_2H_5.C_2H_5.C_2H_5]_2$		monoklin: 0,97656:1:0,92432; $\beta = 101°14'$	
$TeBr_6[NH.C_2H_5.C_2H_5.C_2H_5]_2$	regulär		
$SeBr_6[NH.C_3H_7.C_3H_7.C_3H_7]_2$			
$SnBr_6[NH.C_3H_7.C_3H_7.C_3H_7]_2$			
$TeBr_6[NH.C_3H_7.C_3H_7.C_3H_7]_2$			monoklin: 0,69673:1:0,7024; $\beta = 98°33{,}5'$

Was bei den hier aufgeführten Salzen sofort in die Augen fällt, ist das starke Vorwiegen des oktaedrischen Typus, meist noch in regulärer Ausbildung. Es ist dies zurückzuführen auf den Umstand, daß das chemische Molekül einen hohen Grad von Symmetrie aufweist, der sich bereits der Symmetrie der tetraalkylierten Salze nähert. Diese kristallisieren fast alle regulär entsprechend ihrer Symmetrieähnlichkeit mit der Ausgangssubstanz, dem Ammoniumbromoseleniat bzw. -platinat. Von Trimethylammoniumbromoseleniat existiert außerdem eine rhombische Modifikation, die ich wegen ihrer vollkommenen Spaltbarkeit nach {100} und {010} unter den hexaedrischen Typus eingereiht habe. Dimethyläthylammoniumbromoseleniat tritt in drei Modifikationen auf, von denen ich nur die reguläre, oktaedrische angeführt habe, da die beiden anderen, die monokline, möglicherweise sphenoidische und die rhombische in ihrem Habitus keine Zugehörigkeit zu einem der bis jetzt aufgetretenen Typen erkennen ließen und auch Spaltversuche nach den hauptsächlich auftretenden Flächen ergebnislos waren. Das Gleiche gilt von Tripropylammoniumbromoseleniat und -stannat, über deren Zugehörigkeit zu einem der bisherigen Typen ich keine Angaben machen kann. Triäthylammoniumbromoseleniat kristallisiert monoklin, aber der Habitus und die sehr deutliche, fast vollkommene Spaltbarkeit nach {111} und {$\bar{1}$11} bekunden deutlich seine Zugehörigkeit zum oktaedrischen Typus. Triäthylammoniumstannat ist die einzige Substanz dieser Gruppe, die dem dodekaedrischen Typus zugehört. Von Triäthylammoniumbromotelluriat ist nur die reguläre, oktaedrische Modifikation aufgeführt, weil die andere, monokline mangels genügender Untersuchungsmöglichkeit zunächst eine Einreihung zu einem bestimmten Typus untunlich erscheinen läßt. Tripropylammoniumbromotelluriat weist eine monokline Modifikation auf, bei der {100}, {010} und {001} als vorherrschende Flächen auftreten und die Zugehörigkeit dieses Salzes zum hexaedrischen Typus begründen.

Zum Schlusse dieses Abschnittes über die morphotrope Wirkung der Ersetzung der Ammoniumwasserstoffe durch Alkylradikale möchte ich der Auffassung Ausdruck geben, daß die oben besprochenen Substanzen, die mehr oder weniger Zusammenhang mit der Ausgangssubstanz, dem Ammoniumbromoseleniat erkennen lassen, möglicherweise auch auf einem anderen Wege aus Ammoniumbromoseleniat sich ableiten lassen, auf dem vielleicht manche Formen (ich denke an die vorwiegend prismatischen Formen der disubstituierten Derivate) eine mehr ungezwungene Erklärung finden könnten. Ries hat nämlich in seiner »Chemisch-kristallographischen Untersuchung der Chloro- und Bromoplatinate und -stannate der quaternären Ammoniumbasen« festgestellt, daß von Ammoniumchloroplatinat sicher drei, möglicherweise sogar vier Modifikationen bestehen, von denen die bei gewöhnlicher Temperatur beständige regulär oktaedrisch kristallisiert, während eine zweite, doppeltbrechende, deren Stabilitätsgebiet von wenigen Graden unter 0° C bis zu tiefen Temperaturen hinabreicht, pseudoreguläre Bildung aufweist. Nimmt man nun für die Einzelindividuen, welche diese mimetische, pseudoreguläre Modifikation zusammensetzen, rhombische oder monokline Symmetrie an, da solche die meiste Neigung zeigen durch Zwillingsbildung einen höheren Symmetriegrad anzunehmen, so wäre das ein ganz natürlicher Ausgangspunkt für die Erklärung der rhombischen bzw. monoklinen Formen, welche die Derivate von Ammoniumbromoplatinat, -seleniat usw. zeigen. Daß die Derivate dieser pseudoregulären Modifikation bei gewöhnlicher Temperatur auftreten, wäre eine Bestätigung des von Ries in der oben angeführten Abhandlung formulierten Gesetzes, daß Erniedrigung der Symmetrie durch teilweise Substitution der Ammoniumwasserstoffe und Erhöhung des Molekulargewichtes infolge dieser Substitutionen eine Verlagerung der Stabilitätsgebiete nach oben herbeiführen.

Eine Vergleichung der Molekularvolumina und topischen Achsen der vorstehend behandelten Salze läßt sich nur da durchführen, wo die Salze in korrespondierenden Modifikationen verglichen werden können. Doch soll hier in den wenigen Fällen, wo dies mit einiger Sicherheit wegen der mangelhaften Bestimmung des spezifischen Gewichtes besonders bei den höhermolekularen Derivaten möglich wäre, davon abgesehen werden, da der nächst folgende Abschnitt Gelegenheit hierzu bieten wird.

Weit weniger tiefgreifend, als die Ersetzung der H-Atome des Ammoniums durch Alkylgruppen, wirkt die Ersetzung der übrigen Bestandteile dieser Salze durch andere Elemente auf die Struktur der Kristalle ein, so die Substitution der Cl-Atome durch Br; oder die Substitution von Selen, Tellur, Zinn an Stelle des Platins. Es folgen hier zunächst die Molekularvolumina einer Reihe von Salzen, die nur durch Ersetzung des Halogenbestandteils sich unterscheiden:

	Mol.-Vol.:	
$SnCl_6[NH_3 . C_3H_7]_2$	249,83	Diff.: 28,42
$SnBr_6[NH_3 . C_3H_7]_2$	278,25	
$SnCl_6[NH_2 . CH_3 . CH_3]_2$	229,02	Diff.: 26,02
$SnBr_6[NH_2 . CH_3 . CH_3]_2$	255,04	
$SnCl_6[NH_2 . C_2H_5 . C_2H_5]_2$	285,59	Diff.: 27,57
$SnBr_6[NH_2 . C_2H_5 . C_2H_5]_2$	313,16	
$SnCl_6[NH . CH_3 . CH_3 . CH_3]_2$	273,09	Diff.: 28,40
$SnBr_6[NH . CH_3 . CH_3 . CH_3]_2$	301,49	

Hier offenbart die Vergleichung eine gewisse Gesetzmäßigkeit, indem das Mol.-Vol. der Bromverbindung eine in ziemlich engen Grenzen schwankende Zunahme gegenüber dem Mol.-Vol. der Chlorverbindung zeigt.

Noch geringeren quantitativen Einfluß in morphotropischer Beziehung findet man bei der Vergleichung derjenigen Salze, die sich durch das säurebildende Element (*Pt*, *Sn*. *Te*, *Se*) unterscheiden, wie folgende Zusammenstellung zeigt:

	Mol.-Vol.:	
$PtCl_6[NH_3 . C_2H_5]_2$	**219,855**	Diff.: 11,665
$SnCl_6[NH_3 . C_2H_5]_2$	231,520	
$PtCl_6[NH_3 . C_3H_7]_2$	**238,14**	Diff.: 11,61
$SnCl_6[NH_3 . C_3H_7]_2$	249,83	
$PtCl_6[NH_3 . C_4H_9]_2$	**276,73**	Diff.: 12,94
$SnCl_6[NH_3 . C_4H_9]_2$	289,67	
$PtCl_6[NH_2 . CH_3 . CH_3]_2$	**220,34**	Diff.: 8,86
$SnCl_6[NH_2 . CH_3 . CH_3]_2$	229,20	Diff.: 40,52[1])
$TeBr_6[NH_2 . CH_3 . CH_3]_2$	260,86	Diff.: 29,90
$SeBr_6[NH_2 . CH_3 . CH_3]_2$	254,24	
$PtCl_6[NH_2 . C_2H_5 . C_2H_5]_2$	**274,04**	Diff.: 11,55
$SnCl_6[NH_2 . C_2H_5 . C_2H_5]_2$	285,59	Diff.: 11,81
$TeCl_6[NH_2 . C_2H_5 . C_2H_5]_2$	285,85	Diff.: 34,35
$SeBr_6[NH_2 . C_2H_5 . C_2H_5]_2$	308,39	
$PtCl_6[NH . CH_3 . CH_3 . CH_3]_2$	**262,13**	Diff.: 10,96
$SnCl_6[NH . CH_3 . CH_3 . CH_3]_2$	273,09	Diff.: 34,09
$SeBr_6[NH . CH_3 . CH_3 . CH_3]_2$	296,22	

Faßt man in vorliegender Reihe als Untergruppe die Differenzen: *Pt*-Salz — *Sn*-Salz zusammen, so ergeben diese, abgesehen von den Dimethylammoniumchlorosalzen eine ziemlich gleichmäßige Differenz von etwa 11—12 Einheiten, ebenso groß ist der Unterschied zwischen *Pt*-Salz und *Te*-Salz in dem einen Fall, wo ich diese beiden säurebildenden Elemente

1) Sämtliche Differenzen beziehen sich auf das homologe *Pt*-Salz, das durch Fettdruck hervorgehoben ist.

miteinander vergleichen konnte, bei Diäthylammoniumchloroplatinat und -telluriat. Da aber, von den *Pt*-Salzen aus gerechnet, die säurebildenden Elemente mit geringerem Atomgewicht und die substituierten *Br*-Atome in gleichem Sinne vergrößernd auf das Molekularvolumen wirken, ist wohl die Annahme zulässig, daß diese beiden Substitutionswirkungen sich addieren, welche Annahme durch die Verhältnisse bei folgenden Salzen eine Bestätigung zu finden scheint:

	Mol.-Vol.:	
$PtCl_6[NH_3 . C_3H_7]_2$	238,14	Diff.: 40,11
$SnBr_6[NH_3 . C_3H_7]_2$	278,25	
$PtCl_6[NH_2 . C_2H_5 . C_2H_5]_2$	274,04	Diff.: 39,12
$SnBr_6[NH_2 . C_2H_5 . C_2H_5]_2$	313,16	
$PtCl_6[NH . CH_3 . CH_3 . CH_3]_2$	262,13	Diff.: 39,36
$SnBr_6[NH . CH_3 . CH_3 . CH_3]_2$	301,49	

Die zwischen 39 und 40 Einheiten schwankende Differenz der Mol.-Vol. dieser Salze, die sich paarweise durch Substitution von *Sn* statt *Pt* und *Br* statt *Cl* unterscheiden, erscheint als Additionsprodukt aus 28 ca. + 11 ca., von denen die erste Zahl, wie vorhin gezeigt, die durchschnittliche Differenz zwischen Chloro- und Bromosalzen ist, während die zweite den durchschnittlichen Unterschied von Platinaten und Stannaten darstellt. Nach derselben Methode der Vergleichung würde sich für Platinate und Seleniate unter der Annahme sonst gleicher Bestandteile eine Differenz von ca. 5 bis 6 Einheiten ergeben, was nicht wahrscheinlich ist. Daraus ist zu schließen, daß die Wirkung sukzessiver Substitutionen in einem chemischen Molekül in bezug auf das Molekularvolumen im allgemeinen nicht rein additiver Natur ist.

C. Isomorphie.

Die bisherigen Untersuchungen bilden zum größten Teil die Voraussetzung für die Beantwortung der Frage, ob die Seleniate einerseits isomorph sind mit den Stannaten und damit auch mit den Platinaten, andererseits mit den Telluriaten. Ich kann mich daher bei diesem Punkte kurz fassen. Wesentliche Bedingung für die Isomorphie kristallisierter Substanzen ist, daß sie in Winkeln, Kohäsionsverhältnissen und Molekularvolumen bzw. topischen Achsen nahe Übereinstimmung zeigen. Die Isomorphie der Seleniate mit den Stannaten ergibt sich bei den meisten Salzen, die in dieser Arbeit beschrieben sind, hiernach ohne weiteres. Es gilt dies von Methyl-, Äthyl-, Propyl- und Butylammoniumbromoseleniat mit den entsprechenden Bromostannaten. Da bei allen diesen die korrespondierenden Modifikationen bei gewöhnlicher Temperatur auftreten, mischen sie sich auch in jedem Verhältnis unter Bildung von Mischkristallen, deren Farbengrade wegen der sehr verschiedenen Färbung der beiden Komponenten

(Seleniate tiefrot, Stannate hellgelb) leicht stufenweise festgestellt werden können. Leider konnten solche Mischkristalle nicht makroskopisch erhalten werden, wegen zu geringer Mengen der vorhandenen Salze. Die meisten Fälle der Bildung von Mischkristallen wurden mikroskopisch festgestellt, indem ich auf einem Objektglas je einen Tropfen ziemlich konzentrierter Lösung der betr. Salze zur Berührung brachte und die Ausscheidungen an den Rändern und in der Berührungszone der beiden Salze beobachtete. Isobutylammoniumbromostannat weicht vom entsprechenden Seleniat in der Kristallform ab. Ein Mischungsversuch zeigte Mischkristalle der hexagonalen Modifikation des Seleniates, woraus sich für die beiden Salze Isodimorphie wohl erschließen läßt, wenn auch das Auftreten einer rhombischen Modifikation des Selensalzes noch nicht nachgewiesen wurde. In gleicher Weise ergibt sich die Isomorphie der Seleniate mit den Stannaten der disubstituierten Amine, bei Dimethyl-, Diäthyl- und Dipropylammoniumbromoseleniat bzw. -stannat. Auch die Isomorphie der Seleniate mit den Telluriaten konnte bei den mono- und disubstituierten Salzen nachgewiesen werden, ebenfalls durch mikroskopische Beobachtung von Mischkristallen zwischen Telluriaten und Stannaten, da eine direkte Vergleichung der Telluriate und Seleniate wegen der ähnlichen Farbe beider Komponenten nur unsichere Beobachtung ermöglicht. Die Isomorphie zwischen Dimethylammoniumbromoseleniat- und -telluriat wurde übrigens schon von Norris und Mommers[1]) beobachtet. Erst bei den trialkylierten Salzen ergaben sich als Folge des Auftretens verschiedener Modifikationen Fälle, in denen zwischen Seleniaten und Stannaten, sowie zwischen Seleniaten und Telluriaten keinerlei Isomorphie herrschte. Bei Trimethylammoniumbromoseleniat und -stannat konnte ich Mischkristalle der regulären Modifikation beobachten. Da ich von Triäthylammoniumbromoseleniat und -stannat genügende Mengen hatte, stellte ich bei diesen Salzen drei Mischungen her. a) 5 Teile Selensalz + 1 Teil Zinnsalz, b) 1 Teil Selensalz + 1 Teil Zinnsalz; c) 1 Teil Selensalz + 5 Teile Zinnsalz. Die Lösungen wurden im Exsikkator der Verdunstung überlassen. Das Ergebnis war ein negatives. Das Zinnsalz kristallisierte rein aus, nur daß es außer den gewöhnlichen Formen noch $\omega\{\bar{1}11\}$ aufwies, ebenso das *Se*-Salz. Das Gleiche war der Fall bei mikroskopischen Mischungsversuchen der Tripropylammoniumsalze. Diese scheiterten schon daran, daß infolge der Entmischungsvorgänge bei diesen Salzen viel Zeit vergeht, bis eigentliche Kristallisation eintritt. Unterdessen aber hatte sich regelmäßig infolge des ungehinderten Luftzutritts zu der verhältnismäßig großen Oberfläche des kugeligen Tropfens das Selensalz zersetzt. Es bedarf bei diesen trialkylierten Salzen vor allem noch der Aufklärung der Polymorphieverhältnisse, die einer späteren Arbeit

1) Am. Chem. Journ. **23**, 1900.

unter günstigeren Arbeitsverhältnissen vorbehalten werden soll; dann wird wohl auch hier eine lückenlose Isomorphie zwischen Selen-, Tellur- und Zinnsalzen ebenso wie bei den monalkylierten und dialkylierten Salzen festgestellt werden können.

Da Prof. Dr. Ries bei den Chloroplatinaten und -stannaten tertiärer Basen noch weitere, das Polymorphiebild dieser Reihen ergänzende Modifikationen gefunden hat, beabsichtigen wir nach Bestimmung der noch fehlenden Umwandlungspunkte dieser hier beschriebenen Salze die Resultate zu einem Gesamtbilde zu vereinigen.

Am Schlusse der vorliegenden Arbeit angekommen, gestatte ich mir Herrn Prof. Dr. Ries, Bamberg, sowie Herrn Prof. Dr. Lenk, Erlangen, für alle Unterstützung und Förderung bei Fertigstellung dieser Arbeit den geziemenden Dank auszusprechen.

XIII. Netzebene und Geradenschar.

Von

F. Haag in Stuttgart.

Mit 4 Textfiguren.

Die einer Netzebene zugeordnete Geradenschar.	Die einem Gittervektor zugeordnete Ebenenschar.

Sind h, k und l die Indizes[1])

einer Netzebene (hkl),	eines Vektors $[hkl]$,

so ist im kubischen Gitter

der Inhalt der Grundmasche (des Elementarparallelogramms)	die Länge der Grundstrecke (des Parameters)

$$m = \sqrt{h^2 + k^2 + l^2}\ ^{2)}.$$

Die auf der Netzebene im 0-Punkt errichtete Senkrechte ist der Vektor $[hkl]$. Die mit diesem parallelen Gittergeraden schneiden die Netzebene in Punkten, die ein Netz bilden mit der Masche	Die auf dem Vektor im 0-Punkt senkrecht stehende Ebene ist die Netzebene (hkl). Die mit dieser parallelen Netzebenen schneiden den Vektor in Punkten, die eine Reihe bilden mit dem Abstand

$$\mu = \frac{1}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}\ ^{3)}.$$

Die Anzahl der Durchstichpunkte für die Masche der Netzebene	Die Anzahl der Schnittpunkte für die Grundstrecke des Vektors

$$\frac{m}{\mu} = h^2 + k^2 + l^2\ ^{4)}.$$

---

1) Die reziproken Achsenabschnitte.	1) Die ganzzahligen Koordinaten des dem 0-Punkt benachbarten Gitterpunktes.
2) Bravais 1848.	2) Abstand zweier benachbarter Gitterpunkte.
3) Soll noch besonders bewiesen werden.	3) $hx + ky + lz = \pm 1$ sind die Gleichungen der zu (hkl) benachbarten Netzebenen.
4) Die Eckpunkte der Grundmasche gehören je vier im nämlichen Punkt zu-	4) Die Endpunkte der Grundstrecke gehören je zwei aufeinanderfolgenden

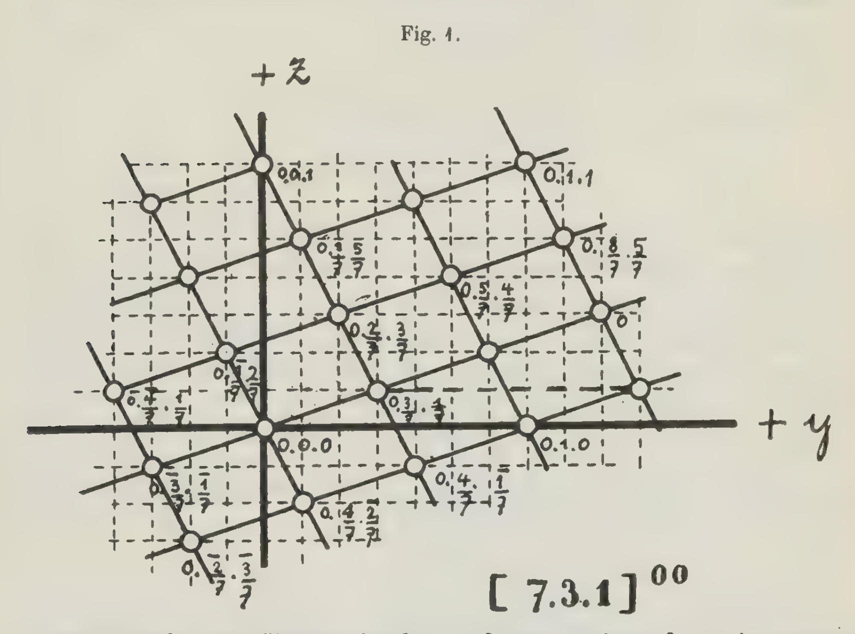
Für die Theorie der Kristallstruktur ist die Bezeichnung der einzelnen Netzebenen und Gittergeraden notwendig geworden. Die Ebene

$$hx + ky + lz = d$$

hat das Symbol $(hkl)_d$[1]), wo d als Kennziffer bezeichnet wird; d ist eine ganze Zahl; parallele Ebenen besitzen gleiche Indizes, die Differenzen ihrer Kennziffern sind ganzzahlig.

Für die Geraden wählt Niggli die Koordinaten der Schnittpunkte mit der YZ-Ebene als Kennziffern: die durch den 0-Punkt gehende Parallele bestimmt die Indizes, sie wird mit $[hkl]^{00}$ bezeichnet. S. 13 bestimmt er die Kennziffern der »Identitätsschar« $[731]^{00}$ auf analytisch geometrischem Weg. Eine rein geometrische Lösung zeigt Fig. 1.

Fig. 1.



Eine durch den Gitterpunkt $[m \cdot n \cdot p]$ zum Vektor $[h \cdot k \cdot l]$ gezogene Parallele schneidet die YZ-Ebene im Punkt $[a \cdot b \cdot c]$, wo

$$a = 0, \; b = \frac{hn - km}{h}, \quad c = \frac{hp - lm}{h}.$$

In unserem Fall ist $h = 7$, $k = 3$, $l = 1$; m, n und p sind beliebige ganze Zahlen. Das durch die Vektoren [0.1.0] und [0.0.1] bestimmte Quadrat

sammenstoßenden Maschen an und sind $\frac{1}{4}$-fach zu rechnen, die auf den Seiten liegenden $\frac{1}{2}$-fach. Teilstrecken an und sind $\frac{1}{2}$-fach zu rechnen.

1) Niggli, Geometrische Kristallographie des Diskontinuums. I. Teil. Leipzig 1918. S. 13—15.

liegt in der YZ-Ebene und ist eine der Seitenflächen des ersten Würfels im kubischen Gitter. Die Parallele durch den Endpunkt des auf ihr senkrecht stehenden Vektors $[1.0.0]$ schneidet die YZ-Ebene im Punkt

$$a = 0, \quad b = -\frac{k}{h}, \quad c = -\frac{l}{h}$$

in unserem Fall $[0.\frac{\bar{3}}{7}.\frac{\bar{1}}{7}]$; gleich und entgegengesetzt ist $[0.\frac{3}{7}.\frac{1}{7}]$. Damit läßt sich nun die Figur 1 leicht vervollständigen, um die »Kennziffern« der »Identitätsschar« $[731]^{\infty}$ zu erhalten.

Die Ebene der Vektoren $[hkl]$ und $[0.1.0]$ ist

$$lx - hz = 0. \tag{1}$$

Zunächst soll angenommen werden, daß h und l relativ prim sind; dann ist die eine der benachbarten Netzebenen

$$lx - hz = -1. \tag{2}$$

Diese schneidet die YZ-Ebene nach der Geraden

$$z = \frac{1}{h} \text{ (in Fig. 1 gestrichelt).}$$

Die kleinsten der in Fig. 1 auftretenden Vektoren sind $[0.\frac{3}{7}.\frac{1}{7}]$ und $[0.\frac{\bar{1}}{7}.\frac{2}{7}]$. Die von ihnen gebildete Grundmasche hat den Inhalt $\frac{1}{7}$, den nämlichen wie die vorhin betrachtete Masche. Wir haben hier ein Beispiel des von Bravais bewiesenen Satzes, daß die Masche immer den nämlichen Inhalt hat, wenn sie auch auf unendlich viele verschiedene Arten (über jedem beliebigen Vektor) konstruiert werden kann.

Sind h und k nicht relativ prim (Fig. 2), haben sie also einen gemeinsamen Faktor r, so ist für die Projektion des Punktes $\left[\frac{h}{r} \cdot k + 1 \cdot \frac{l}{r}\right]$ in die YZ-Ebene

$$a = 0, \quad b = 1 + \frac{r-1}{r} \cdot k, \quad c = 0.$$

Für $r = 1$ ist $b = 1$, wie es ja sein muß, da h und l jetzt relativ prim sind; für $r = k$ wird b ganzzahlig, es handelt sich hier also um die Form $[h \cdot 1 \cdot 1]$; b ist jetzt ein Bruch mit dem Nenner r, woraus hervorgeht, daß der auf der Y-Achse dem 0-Punkt zunächst liegende Durchstichpunkt die Koordinaten $\left[0 \cdot \frac{1}{r} \cdot 0\right]$ haben muß. Die der Ebene 1 benachbarte Netzebene heißt

$$lx - hz = -r. \tag{3}$$

Das über dem Vektor $\left[0 \cdot \frac{1}{r} \cdot 0\right]$ stehende Parallelogramm hat die Höhe $\frac{r}{h}$ und wieder den Inhalt $\frac{1}{h}$.

Wird das kubische Gitter parallel mit dem Vektor $[hkl]$ verschoben, so bleibt das Netz der Schnittpunkte unverändert, d. h. die Koordinaten der Spurpunkte bleiben die nämlichen. Bei jeder anderen Verschiebung ändert sich die Lage des Netzes, wobei die Masche nach Form und Inhalt unverändert bleibt und sich nur parallel verschiebt. Ist die Spur der Geraden einer Schar $[hkl]$ gegeben, so können die Kennziffern dieser Schar durch Anfertigung der Fig. 3 gefunden werden. Es soll z. B. der Punkt $\frac{\bar{1}}{4}\cdot\frac{5}{4}$ gegeben sein, so sieht man, daß der Spurpunkt $0\cdot\frac{\bar{1}}{4}$ dem 0-Punkt am nächsten liegt. Ausgehend vom ersten läßt sich der zweite durch wiederholte Ausführung der in Fig. 2 abzulesenden Deckschiebungen $[\frac{1}{2}\cdot 0]$ und $[\frac{1}{4}\cdot\frac{1}{2}]$ ableiten:

$$\frac{\bar{1}}{4}\cdot\frac{5}{4}+2\cdot[\tfrac{1}{2}\cdot 0]-3[\tfrac{1}{4}\cdot\tfrac{1}{2}] = 0\cdot\frac{\bar{1}}{4}.$$

Auf Grund derartiger Überlegungen lassen sich die von Niggli S. 16 behandelten Aufgaben leicht auf geometrischem Weg lösen.

Fig. 2.

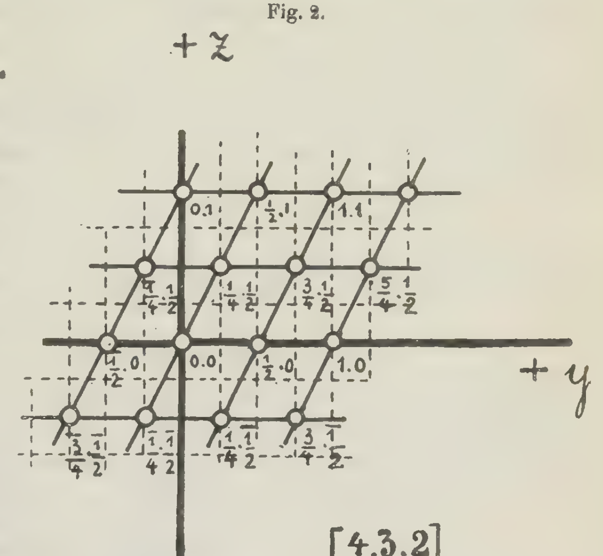
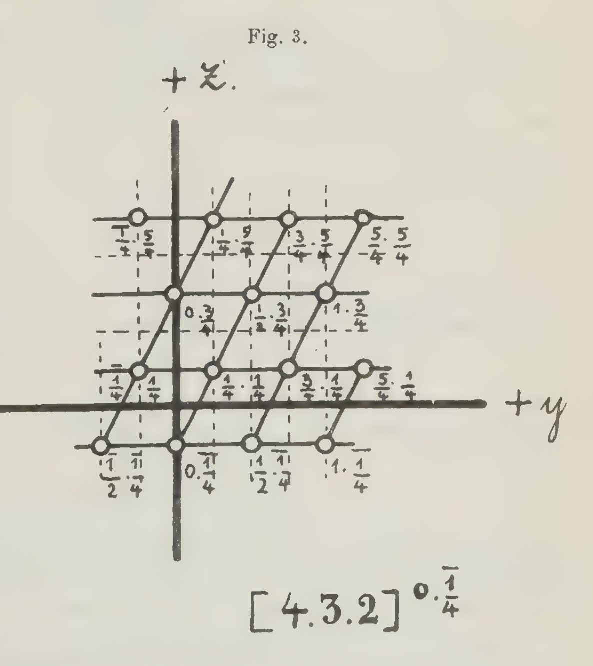


Fig. 3.



Es erhebt sich noch die Frage, ob es nicht von Vorteil wäre, eine Geradenschar durch andere Kennziffern zu bezeichnen. Statt der YZ-Ebene könnte im kubischen Gitter eine Ebene senkrech-

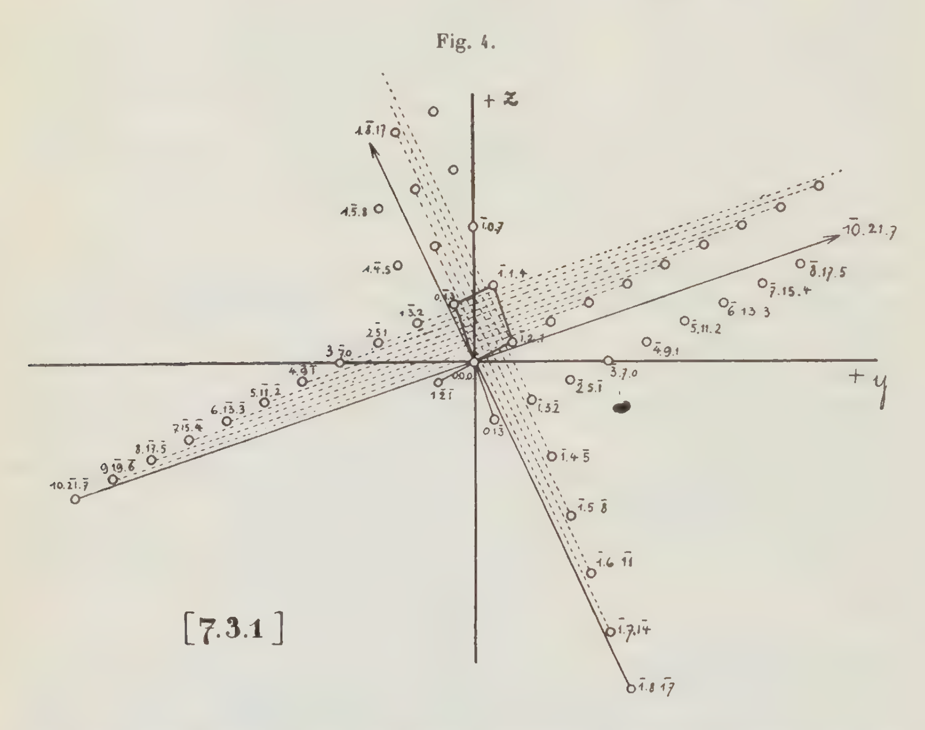
zu den Geraden gewählt werden. Das entstehende Netz der Durchstichpunkte hat eine Masche, deren Größe leicht aus der vorhergehenden $\left(\frac{1}{h}\right)$ abzuleiten ist; man kennt den Winkel α, den die Querschnittebene mit der YZ-Ebene bildet:

$$\cos\alpha = \frac{h}{\sqrt{h^2+k^2+l^2}}$$

Der gesuchte Inhalt ist somit

$$\mu = \frac{1}{h}\cdot\cos\alpha = \frac{1}{\sqrt{h^2+k^2+l^2}} \text{ (s. Anmerkung 3).}$$

Fig. 4.



Die auf dem Vektor $[hkl]$ senkrecht stehende Querschnittebene hat die Gleichung

$$hx + ky + lz = 0 \text{ [1]}.$$

Sie ist eine Netzebene im kubischen Gitter, deren Grundmasche in Fig. 4 konstruiert ist, nachdem zuerst die in den Koordinatenebenen liegenden Vektoren $[0.\bar{l}.k]$, $[\bar{l}.0.h]$ und $[\bar{k}.h.0]$ eingezeichnet worden sind. Für das

---

1) Es wäre leicht, die Koordinaten des Schnittpunktes einer durch den beliebigen Gitterpunkt $[m\cdot n\cdot p]$ mit dem Vektor $[hkl]$ gezogenen Parallele zu berechnen. Hier wird die Aufgabe auf geometrischem Weg gelöst.

Beispiel (7.3.1) sind die Vektoren der Grundmasche $[0.\bar{1}.3]$ und $[\bar{1}.2.1]$. Die Figur stellt die Projektion auf die YZ-Ebene dar. Die Projektion der Grundmasche hat den Inhalt 7, allgemein h. Dem kürzeren Grundvektor entspricht dualistisch $(\bar{1}.2.1)$, die dichteste der durch den Vektor $[7.3.1]$ gehenden Netzebenen; sie schneidet (7.3.1) nach dem Vektor $[\bar{1}.8.\bar{1}\bar{7}]$, der auf $[\bar{1}.2.1]$ senkrecht steht. Auf dem zweiten Grundvektor $[0.\bar{1}.3]$ steht $[\bar{1}\bar{0}.21.7]$, welcher sich als Schnitt der Ebenen $(0.\bar{1}.3)$ und (7.3.1) darstellt. Die Parallele zu diesem Vektor durch den Punkt $[\bar{1}.2.1]$ projiziert sich in die YZ-Ebene als Gerade

$$y - 3z = -1 .$$

Zwischen ihr und der Projektion des Vektors $[\bar{1}\bar{0}.21.7]$ liegen also keine Durchstichpunkte. Die Parallele durch $[1.\bar{8}.17]$:

$$y - 3z = -59$$

ist die 59te, vom Vektor $[1.\bar{8}.17]$ wird also durch die erste Parallele der 59te Teil abgeschnitten. Ebenso wird der Vektor $[\bar{1}\bar{0}.21.7]$ durch die auf ihm liegenden Durchstichpunkte in 59 gleiche Teile geteilt. Die Koordinaten der dem 0-Punkt zunächst liegenden Spurpunkte sind also

$$\alpha = \left[\tfrac{1}{59}\cdot\tfrac{\bar{8}}{59}\cdot\tfrac{17}{59}\right] \text{ und } \beta = \left[\tfrac{\bar{1}\bar{0}}{59}\cdot\tfrac{21}{59}\cdot\tfrac{7}{59}\right].$$

Die anderen sind Vielfache davon. Wollte man diese Zahlen als Indizes benützen, so könnten die Nenner 59 (allgemein $h^2 + k^2 + l^2$) weggelassen werden. Einfacher wäre es, die Durchstichpunkte auf die Vektoren $[1.\bar{8}.17]$ und $[\bar{1}\bar{0}.21.7]$ als Achsen eines schiefen Koordinatensystems zu beziehen, die durch den ersten Punkt des ersteren Vektors gehende Gerade als $[7.3.1]^{\alpha\cdot 0}$, des zweiten Vektors als $[7.3.1]^{0\cdot\beta}$ usw. zu bezeichnen, allgemein

$$[nkl]^{\pm m\alpha \pm n\beta}.$$

Die dem Vektor $[hkl]$ nächstliegende Parallele $[hkl]^{\alpha\cdot 0}$ enthält Punkte, von denen der dem Punkt $[hkl]$ benachbarte den Näherungsvektor bestimmt. $[7.3.1]^{\alpha\cdot 0}$ ist die Schnittgerade der Ebenen

$$(1) \qquad -x + 2y + z = 0,$$

$$(2) \qquad -y + 3z = 1.$$

Die diophantische Gleichung (2) liefert die Lösung

$$(3) \qquad y = 2 + 3v \quad \text{und} \quad z = 1 + v.$$

Dies in (1) eingesetzt gibt

$$(4) \qquad -x + 7v = -5,$$

$v = 0$ liefert die Werte $x = 5$, $y = 2$, $z = 1$,
-1 » » » -2 -1 0.

Damit ist der Vektor [731] in die Komponenten [521] und [210] zerlegt. Durch Anwendung der nämlichen Methode auf den Vektor [521] erhält man

$$[5.2.1] = [4.2.1] + [1.0.0]$$

und somit

$$[731] = [421] + [210] + [100].$$

Da die Determinante $\begin{vmatrix} 421 \\ 210 \\ 100 \end{vmatrix} = -1$, so ist der gegebene Vektor so in drei Komponenten zerlegt, daß diese einen Spat gleich dem Einheitswürfel bestimmen.

In einer früheren Arbeit[1]) habe ich auf wenig anderem Weg die Näherungsformen für das Hexakisoktaeder von kleinster Oberfläche bei gegebenem Inhalt gefunden. Nach der eben geschilderte Methode finden wir

$$[99.54.25] = [55.30.14] + [24.13.6] + [20.11.5].$$

Auch hier hat der von den drei Näherungsvektoren gebildete Spat den Inhalt 1, auch hier ist also das kubische Gitter in ein spätiges mit gegebener Diagonale des Spats verwandelt.

---

1) F. Haag, Näherungsformeln und Zielreihen. Diese Zeitschrift 1913, **52**, S. 292.

XIV. Ein Beitrag zur Theorie der festen Lösungen, der Mischkristallbildung und des Isomorphismus.

Von

Johann Jakob in Zürich.

In einer kürzlich erschienenen Arbeit wurden auf Grund der von A. Werner begründeten Koordinationslehre für die silikatischen Minerale Raumformeln aufgestellt[1]). Hier soll nun versucht werden die aus diesen Formeln für die Mischkristallbildung sich ergebenden allgemeinen Prinzipien abzuleiten.

Es ist eine bekannte Tatsache, daß Nephelin und hie und da auch Analcim und andere Zeolithe etwas mehr SiO_2 enthalten, als diese Minerale den bereits früher besprochenen Konstitutionsformeln

$$\left[Al\begin{pmatrix} O & & O \\ & Si & \\ O & & O \end{pmatrix}_3\right]\begin{matrix} Al_2 \\ Na_3 \end{matrix} \qquad \left[Al\begin{pmatrix} O & & O & & O \\ & Si & & Si & \\ O & & O & & O \end{pmatrix}_3\right]\begin{matrix} Al_2 \\ (H_2ONa)_3 \end{matrix}$$

Nephelin — Analcim

gemäß enthalten sollten; dieser oft minimale SiO_2-Überschuß dürfte sich kaum nach stöchiometrischen Verhältnissen richten. Diese Erscheinung des SiO_2-Überschusses, die allerdings nur bei natürlichen, nicht aber bei künstlichen Produkten zu finden ist, wird auf verschiedene Weise zu erklären versucht. Entweder sucht man die Analysenresultate stöchiometrisch zurecht zu schmieden, um daraus eine Formel zu berechnen, die sicherlich (beispielsweise für Nephelin) viel zu groß ist, oder man erklärt sich die Sache so, daß man den SiO_2-Überschuß im Kristall als in »fester Lösung« enthalten annimmt, ohne sich aber von der wirklichen Erscheinung ein klares Bild zu machen.

Die durch die neuen Strukturformeln (Raumformeln) der silikatischen Minerale bedingte Auffassung vom Bau dieser Minerale zeigt uns, auf welche Weise die Erscheinung des SiO_2-Überschusses zu erklären ist.

---

1) Helvetica Chimica Acta, Vol. III, 669 (1920).

Es ist bereits früher darauf aufmerksam gemacht worden, daß Leucite oft in ein mikroskopisches Gemenge von Nephelin und Orthoklas zerfallen:

$$2\left[Al(SiO_4SiO_2)_3\right]^{Al_2}_{(K,Na)_3} \rightarrow \left[Al(SiO_4SiO_2SiO_2)_3\right]^{Al_2}_{K_3} + \left[Al\begin{pmatrix}O & & O\\ & Si & \\ O & & O\end{pmatrix}_3\right]^{Al_2}_{Na_3}$$

Leucit Orthoklas Nephelin.

Dieselbe Reaktion muß aber auch rückläufig möglich sein, wenngleich dieser Fall vielleicht noch nie festgestellt worden ist. Die Tendenz zur Bildung von Leucitradikalen äußert sich nun gerade darin, daß der Nephelin das Bestreben hat, in 2. Stufe[1]) SiO_2-Gruppen zu addieren. Diese Addition von SiO_2-Gruppen braucht aber nicht in stöchiometrischen Verhältnissen vor sich zu gehen; sie kann auch nur einige Moleküle betreffen. Diese Überlegungen werden durch die natürlichen Nephelinvorkommen gestützt; Nephelin findet sich in der Gesteinswelt nie neben primärem Quarz, letzterer scheint tatsächlich vom Nephelin aufgenommen zu werden.

Im natürlichen Nephelin müssen wir demnach außer den gewöhnlichen Nephelinmolekülen noch Moleküle etwa der folgenden Art haben.

$$\left[Al\begin{matrix}(SiO_4)_2\\ SiO_4SiO_2\end{matrix}\right]^{Al_2}_{Na_3} \quad \text{Nephelin mit } SiO_2\text{-Überschuß.}$$

Es scheint nun allgemeines Gesetz zu sein, daß Atomgruppen, die vom Koordinationszentrum relativ entfernt gelagert sind, die Mischkristallbildung kaum oder nur untergeordnet beeinflussen. Der SiO_2-Überschuß bei Nephelin erklärt sich auf diese Weise ohne zu große Hypothesen. Auf analoge Weise kann Analcim in nichtstöchiometrischem Verhältnis in 3. Stufe SiO_2-Gruppen addieren; daß dieses tatsächlich möglich ist, zeigt die sehr große Beständigkeit der in 3. Stufe koordinativ gesättigten Verbindungen dieser Art, die Alkalifeldspäte und die entsprechenden Zeolithe.

Ein weiteres Beispiel nichtstöchiometrischer Anlagerung von SiO_2-Gruppen scheint im Phengit vorzuliegen. Außer dem gewöhnlichen Muscovitradikal müssen im Phengit noch Radikale der folgenden Art vorliegen:

$$\left[Al\begin{matrix}(SiO_4)_2\\ SiO_4SiO_2\end{matrix}\right]R_9^{I}.$$

Um für diese Weise des Gelöstseins von SiO_2 und anderer Atomgruppen eine zweckentsprechende Ausdrucksweise zu haben, empfiehlt sich die Bezeichnung »chemisch-konstitutionelle Lösung«. Der SiO_2-Überschuß ist im Nephelin chemisch-konstitutionell gelöst. In den Molekülen mit SiO_2-Überschuß haben wir hier beispielsweise in 2. Stufe koordinativ ungesättigte Verbindungen.

1) Für alle diese neuartigen Ausdrücke und Formeln siehe die erwähnte Arbeit.

Die Erscheinung, daß Atomgruppen, die vom Koordinationszentrum ziemlich entfernt gelagert sind, die Mischkristallbildung wenig beeinflussen, zeigen besonders schön die folgenden Mischkristalle:

Lasurstein.

$$x\left[Al\begin{pmatrix}O & Si & O\\ O & & O\end{pmatrix}_3\right]\begin{matrix}Al_2\\ Na_3\\ Na_2S\end{matrix} + y\left[Al\begin{pmatrix}O & Si & O\\ O & & O\end{pmatrix}_3\right]\begin{matrix}Al_2\\ Na_3\\ NaCl\end{matrix} + z\left[Al\begin{pmatrix}O & Si & O\\ O & & O\end{pmatrix}_3\right]\begin{matrix}Al_2\\ Na_3\\ CaSO_4\end{matrix}$$

Davyn.

$$11\left[Al\begin{pmatrix}O & Si & O\\ O & & O\end{pmatrix}_3\right]\begin{matrix}Al_2\\ N_3a\end{matrix} + 5\left[Al\begin{pmatrix}O & Si & O\\ O & & O\end{pmatrix}_3\right]\begin{matrix}Al_2\\ Na_3\\ NaCl\end{matrix} + 4\left[Al\begin{pmatrix}O & Si & O\\ O & & O\end{pmatrix}_3\right]\begin{matrix}Al_2\\ Na_3\\ Na_2SO_4\end{matrix}$$

Molybdosodalith.

$$x\left[Al\begin{pmatrix}O & Si & O\\ O & & O\end{pmatrix}_3\right]\begin{matrix}Al_2\\ Na_3\end{matrix} + y\left[Al\begin{pmatrix}O & Si & O\\ O & & O\end{pmatrix}_3\right]\begin{matrix}Al_2\\ Na_3\\ NaCl\end{matrix} + z\left[Al\begin{pmatrix}O & Si & O\\ O & & O\end{pmatrix}_3\right]\begin{matrix}Al_2\\ Na_3\\ Na_2MoO_4\end{matrix}$$

Bei sämtlichen Verbindungen dieser Minerale handelt es sich um dasselbe Grundgebäude, das Nephelinmolekül. Dieses vermag in zweiter Sphäre die verschiedensten, für sich stabilen Atomgruppen zu addieren, zum Beispiel $NaCl$, Na_2S, Na_2SO_4, $CaSO_4$, Na_2MoO_4, usw. Diese in zweiter, d. h. ionogener Sphäre addierten Atomgruppen sind aber vom Koordinationszentrum des Nephelinradikals relativ entfernt gelagert und vermögen deshalb die Mischkristallbildung, wenn überhaupt, so doch nur untergeordnet zu beeinflussen. Auf diese Weise erklärt sich, wieso zum Beispiel im Davyn neben Nephelin — auch Sodalith — und sogar Noseanmoleküle enthalten sein können, wo doch die in zweiter Sphäre addierten Moleküle $NaCl$ und Na_2SO_4 in ihrer Molekülgröße bedeutend voneinander abweichen.

Ein Beispiel, das auch hierher gehören dürfte, scheint im

$$\text{Mesolith}\qquad x\left[Al\begin{pmatrix}O & Si & O\\ O & & O\end{pmatrix}_3\right]\begin{matrix}Al\\ H_2OCa\\ H_4\end{matrix} + y\left[Al\begin{pmatrix}O & Si & O\\ O & & O\end{pmatrix}_3\right]\begin{matrix}Al\\ Na_2\\ H_4\end{matrix}$$

vorzuliegen. Derselbe stellt eine Mischung dar der beiden Verbindungen Skolezit und Natrolith. Hier liegt der Unterschied der beiden Verbindungen in den Basen Ca und Na_2, ferner enthält das eine Molekül ein eingelagertes H_2O, das andere dagegen nicht. Nach J. Lemberg[1]) können Skolezit, Mesolith und Natrolith künstlich ineinander umgewandelt werden.

1) Z. Dtsch. geol. G. **28**, 552 (1876).

Ein sehr interessanter Fall liegt in dem von F. W. Clarke[1]) beschriebenen

$$\text{Offretit.}\quad x\left[Al(SiO_4SiO_2SiO_2)_3\right]\begin{matrix}[(H_2O)_3Al]_2\\ [H_2OK]_2\\ H\end{matrix} + y\left[Al\left(\begin{matrix}O & & O\\ & Si & \\ O & & O\end{matrix}\right)_3\right]\begin{matrix}[(H_2O)_3Al]_2\\ (H_2O)_2Ca\\ H\end{matrix}$$

vor. Daß der Einfluß vom Koordinationszentrum weit abseits liegender Gruppen für die Mischkristallbildung gering ist, scheint hier besonders augenfällig.

Von weit größerem Interesse ist die Mischkristallbildung der Plagioklase und vieler Derivate derselben. Die Plagioklase bilden eine vollständige, kontinuierliche Mischungsreihe mit den Mineralen Albit und Anorthit als Endglieder. Daß es sich bei diesen Mischkristallen tatsächlich um Mischungen (feste Lösungen) handelt, zeigt besonders die Erscheinung, daß sämtliche physikalische Konstanten dieser Mischungsreihe eine beinahe gerade Linie bilden. Die Konstitutionsformeln der beiden Endglieder lassen sich im Sinne ihrer Ionen folgendermaßen schreiben:

$$\left[Al(SiO_4SiO_2SiO_2)_3\right]\begin{matrix}Al_2\\ Na_3\end{matrix} \qquad \left[Al(SiO_6SiO_2)_3\right]\begin{matrix}Al_5\\ Ca_3\end{matrix}$$

Albit Anorthit.

Größe und Formel des Albitmoleküls sind bereits früher diskutiert worden. Die Molekulargröße des Anorthits ergibt sich aus der Tatsache, daß sich bei der Skapolithisierung der Plagioklase der anorthitische Anteil in Mejonit umwandelt; dies geschieht durch Anlagerung von CaO eventuell $CaCO_3$ in zweiter Sphäre an das Anorthitmolekül. Das stöchiometrische Verhältnis der dadurch neu entstandenen Verbindung ist derart, daß ein CaO bzw. ein $CaCO_3$ auf drei Moleküle der empirischen Formel $Si_2O_8Al_2Ca$ kommen, wodurch sich das Anorthitmolekül als dreimal so groß wie die empirische Formel dokumentiert. Außer CaO und $CaCO_3$ können sich verschiedene andere für sich stabile Moleküle auf obige Weise an das Anorthitmolekül addieren und so Anlaß geben zur Bildung verschiedener Skapolithe.

Dem Anorthitmolekül kommt aber in kristallisiertem Zustande (im Plagioklaskristall) nicht obige Konstitutionsformel zu; die Röntgenogramme der Plagioklase zeigen vielmehr, daß der Anorthit vollständig gleich dem Albit struiert sein muß[2]). Bei der Kristallisation der Plagioklase haben wir es wohl mit einer sekundären Umlagerung[3]) des Anorthitmoleküls zu tun, die sich strukturell folgendermaßen schreiben läßt:

1) Bull. geol. Surv. U. S. A. **125**, 102 (1895).

2) Herr Prof. Dr. P. Niggli hatte die Freundlichkeit mich auf diese Erscheinung aufmerksam zu machen. (Siehe auch dessen »Lehrbuch der Mineralogie«.)

3) Eine solche Umlagerung dürfte nicht befremden. Sobald es sich um die strukturelle Erforschung der Kristalle organischer Verbindungen handeln wird, werden solche Umlagerungen sicher häufig festgestellt werden.

$$\left[Al(SiO_6SiO_2)_3\right]^{Al_5}_{Ca_3} \rightarrow \left[Al(SiO_4SiO_2AlO_2)_3\right]^{Al_2}_{Ca_3}$$

Anorthit im Ionenzustand. Anorthit im Kristallzustand.

Im Plagioklas haben wir demzufolge eine feste Lösung der beiden Molekülarten

$$x\left[Al\begin{pmatrix}O & & O & & O & & O\\ & Si & & Si & & Si & \\ O & & O & & O & & O\end{pmatrix}_3\right]^{Al_2}_{Na_3} + y\left[Al\begin{pmatrix}O & & O & & O & & O\\ & Si & & Si & & Al & \\ O & & O & & O & & O\end{pmatrix}_3\right]^{Al_2}_{Ca_3}$$

Albit. Anorthit.

Diese beiden Formeln zeigen nun »vollständigen Atomersatz«, d. h. einer Atomlage der einen Formel entspricht auch eine Atomlage der anderen Formel[1]). Wenn auch der feinere chemische Charakter der beiden Verbindungen verschieden ist, so zeigen ihre Moleküle doch das gleiche strukturelle Bild; vollständiger Atomersatz dürfte in vielen Fällen das Zustandekommen fester Lösungen bedingen.

Daß dem Anorthit in magmatischer Ionenform dennoch die erstgenannte Struktur zukommen muß, zeigt das Auftreten von Orthit (Allanit) als primäres Mineral in Eruptivgesteinen.

$$\left[Al(SiO_6SiO_2)_3\right]^{Al_5}_{Ca_3} \qquad \left[Al(SiO_6SiO_2)_3\right]\begin{matrix}(Al, Ce)_5\\ (Ca, Fe)_3\\ Fe(OH)_2\end{matrix}$$

Anorthit im Ionenzustand. Orthit (Allanit).

Durch Anlagerungen in zweiter Sphäre kann das komplexe Radikal, wie es im Ionenzustand vorhanden ist, in festem Zustande stabilisiert werden. Interessant ist die Erscheinung, daß sich der Anorthit des Plagioklases unter dem Einfluß des Streß' (Volumenverminderung) relativ leicht in die ionogene Form umlagert, zurückverwandelt, aber wiederum nur, wenn eine $Ca(OH)_2$ — beziehungsweise eine $Fe(OH)_2$ — Gruppe vorhanden ist, die das ionogene Gebilde in festem Zustande stabilisiert; solche Hydroxyde finden sich aber bei der Gesteinsmetamorphose genügend vor. Es ist dies die Zoisitisierung des Anorthits:

$$\left[Al\begin{pmatrix}O & & O & & O & & O\\ & Si & & Si & & Al & \\ O & & O & & O & & O\end{pmatrix}_3\right]^{Al_2}_{Ca_3} + Ca(OH)_2 \rightarrow \left[Al(SiO_6SiO_2)_3\right]\begin{matrix}Al_5\\ Ca_3\\ Ca(OH)_2\end{matrix}$$

Anorthit. Zoisit.

Wenngleich der Anorthit das Bestreben hat, sich in die Struktur des Ionenzustandes rückläufig umzulagern, so kommt ihm doch eine bedeutende Beständigkeit zu. Diese Beständigkeit äußert sich darin, daß zahlreiche Derivate des Anorthits, so der Celsian, der Mejonit und viele Zeolithe in

[1]) Vergleiche auch N. L. Bowen, Amer. Journ. of Sc. 35, 577 (1913); Z. f. anorg. Chem. 82, 283 (1913).

ihrem Skelette noch dieselbe Struktur zeigen wie der Anorthit. Nur auf diese Weise erklärt sich die Erscheinung, daß auch diese Derivate mit den Alkalifeldspäten oder deren Derivaten feste Lösungen, Mischkristalle geben. Einige Beispiele sind:

Hyalophan: $$x\left[Al(SiO_4SiO_2SiO_2)_3\right]^{Al_2}_{K_3} + y\left[Al(SiO_4SiO_2AlO_2)_3\right]^{Al_2}_{Ba_3}$$

Orthoklas. Celsian.

Skapolithe: $$x\left[Al(SiO_4SiO_2SiO_2)_3\right]\begin{matrix}Al_2\\Na_3\\NaCl\end{matrix} + y\left[Al(SiO_4SiO_2AlO_2)_3\right]\begin{matrix}Al_2\\Ca_3\\CaO(CO_2)\end{matrix}$$

Marialith. Mejonit.

Sulfatskapolith vom Laacher See[1]):

$$x\left[Al(SiO_4SiO_2SiO_2)_3\right]\begin{matrix}Al_4\\Na_6\\{}_2Na_2O\end{matrix} + y\left[Al(SiO_4SiO_2AlO_2)_3\right]\begin{matrix}Ca_3\\Al_2\\CaO\end{matrix}$$

$$+ z\left[Al(SiO_4SiO_2AlO_2)_3\right]\begin{matrix}Al_2\\Ca_3\\CaSO_4\end{matrix}$$

Desmin:

$$x\left[Al(SiO_4SiO_2SiO_2)_3\right]_2\begin{matrix}[(H_2O)_3Al]_4\\ [(H_2O)_2Ca]_3\end{matrix} + y\left[Al(SiO_4SiO_2AlO_2)_3\right]\begin{matrix}[(H_2O)_3Al]_2\\ [H_2OCa]_3\end{matrix}.$$

Da die Hydrationen der Zeolithe sehr leicht Basenaustausch gestatten, werden wir immer Beimengungen entsprechender Alkali- und sogar Baryumzeolithe haben. Ist die Alkalibeimengung sehr bedeutend, so haben wir den Phillipsit, treten dagegen bedeutende Mengen Baryum auf, so wird ein Wellsit oder Harmotom vorliegen.

Einen noch wasserreicheren Zeolithen haben wir, bei *Ca*-Vormacht im

Chabasit[2]) (Phakolith):

$$x\left[Al(SiO_4SiO_2SiO_2)_3\right]_2\begin{matrix}[(H_2O)_3Al]_4\\ [(H_2O)_4Ca]_3\end{matrix} + y\left[Al(SiO_4SiO_2AlO_2)_3\right]\begin{matrix}(H_2O)_3Al]_2\\ [(H_2O)_2Ca]_3\end{matrix}$$

bei *Na*-Vormacht resultiert dagegen der Gmelinit. Da im Chabasit und Gmelinit die Regenerierung komplexer Hydrationen noch weiter vorgeschritten ist, als bei den oben erwähnten Zeolithen, muß auch der Basenaustausch viel leichter von statten gehen. Tatsächlich schwanken H_2O und SiO_2 in den Chabasiten häufig infolge von Basenwegfuhr; es bilden sich untergeordnet saure Moleküle.

---

1) R. Brauns, N. J. f. Min. usw. Beilage-Bd. **39**, 121 (1914).

2) Nach den von P. Groth, A. Strengs und W. F. Fresenius aufgestellten stöchiometrischen Verhältnissen.

Einen ähnlichen Fall von sekundärer Umlagerung beim Übergang vom flüssigen in den festen Zustand und dadurch bedingtem vollständigen Atomersatz zeigen das

$$\left[SiO_6\right]\begin{matrix}Al_2\\Mg\end{matrix} \qquad \left|SiO_6\right|\begin{matrix}Al_2\\H_2OMg\\Mg(OH)_2\end{matrix}$$

Tschermaksche Molekül und das Amesitmolekül.

Das erstere findet sich beispielsweise in den Augiten in fester Lösung mit dem Diopsidmolekül, das letztere bildet in fester Lösung mit dem Serpentinmolekül die Chlorite.

Damit bei festen Lösungen des Tschermakschen Moleküls mit dem Diopsidmolekül vollständiger Atomersatz auftreten kann, muß das Tschermaksche Molekül bimolekular und folgendermaßen struiert sein:

$$\left[\begin{matrix}AlO_2\\SiO_2SiO_6\\AlO_2\end{matrix}\right]\begin{matrix}Al_2\\Mg_2\end{matrix} \text{ demgegenüber das } \left[\begin{matrix}SiO_2\\SiO_2SiO_6\\SiO_2\end{matrix}\right]\begin{matrix}Ca_2\\Mg_2\ (Fe)\end{matrix}$$

Tschermaksches Molekül. Diopsidmolekül.

In dieser Schreibweise des Tschermakschen Moleküls übernimmt die Atomgruppe AlO_2 die Funktion einer SiO_2-Gruppe. Auch hier zeigt sich, daß einer Atomlage der einen Verbindung eine Atomlage der andern Verbindung entspricht[1]). Diese Annahme erklärt nun die abweichende Kristallisation des wohl monomolekularen Prismatins $\left[SiO_6\right]\begin{matrix}Al_2\\Mg\end{matrix}$ von derjenigen der Augite und ferner die Tatsache, daß das Tschermaksche Molekül für sich in Augit- oder Hornblendeform nicht dargestellt werden konnte. Offenbar ist die bimolekulare umgelagerte Form, wie zu erwarten, wenig stabil und eben nur in Mischungen (d. h. in höheren Verbänden) mit stabileren, ähnlich gebauten Molekülen möglich.

Dieselbe Erscheinung haben wir auch bei den festen Lösungen der Amesitmoleküle mit Serpentinmolekülen, den Chloriten[1]). Das Amesitmolekül läßt sich umgelagert folgendermaßen schreiben.

$$\left[AlO_2SiO_6\right]\begin{matrix}Al\\Mg_2\\H_2OH_2\end{matrix} \text{ oder } \left[MgO_2SiO_6\right]\begin{matrix}Al_2\\Mg\\H_2OH_2\end{matrix} \qquad \left[SiO_2SiO_6\right]\begin{matrix}Mg_3\\H_2OH_2\end{matrix}$$

Amesitmolekül im Kristallzustand. Serpentin.

---

1) Auf die Möglichkeit dieser Erscheinung wurde ich in dankenswerter Weise von Herrn Prof. Dr. P. Niggli aufmerksam gemacht. Wie mir derselbe mitteilte, hat er diese Ansicht auch schon längst in seinen Vorlesungen vertreten. (Siehe auch dessen inzwischen erschienenes »Lehrbuch der Mineralogie«.)

Einer Atomlage im Serpentinmolekül entspricht auch hier wieder eine Atomlage im Amesitmolekül. Es ist zu erwarten, daß diese Struktur des Amesitmoleküls für sich nicht stabil ist und nur in Mischungen mit dem sehr stabilen Serpentinmolekül auftreten kann, was auch tatsächlich zutrifft.

Für die Existenz der oben angenommenen Ionenform des Amesitmoleküls spricht folgende Tatsache. Das Amesitmolekül leitet sich genetisch vom Tschermakschen Molekül ab; im Kristallzustand repräsentiert es ein saures Salz. Direkt durch partielle Hydrolyse des Tschermakschen Moleküls kann aber das Amesitmolekül nicht entstanden sein, denn ersteres dürfte in der Form, in der es in den Augiten enthalten ist, in wässeriger Lösung nicht stabil sein. Ferner spricht der gegenüber dem Tschermakschen Molekül vorhandene Mg-Überschuß für eine sekundäre Umlagerung aus dem oben angenommenen Ionenzustand. Ob im Kristallzustand des Amesitmoleküls die Atomgruppe AlO_2 oder die Gruppe MgO_2 die Rolle einer SiO_2-Gruppe spielt, mag vorläufig dahingestellt sein; für eine Umlagerung aus der Ionenform scheint der letztere Fall plausibler zu sein.

Weitere Beispiele von Mischkristallbildung stöchiometrisch-chemisch stark verschiedener Verbindungen aber mit vollständigem Atomersatz haben wir im Melilith und in den Mineralen der Biotitreihe.

$$\text{Melilith}^{1)}:\ x\underbrace{\left[Ca(SiO_6SiO_2SiO_2)_3\right]R_{11}}_{\text{Åkermanit.}} + y\underbrace{\left[Al(SiO_6SiO_2AlO_2)_3\right]^{Al_2}_{Ca_9}}_{\text{Gehlenit.}}$$

Ein einfaches Beispiel für die Biotitreihe sei folgendes:

$$\text{Biotit}:\ x\left[Al\begin{pmatrix} O & & O \\ & Si & \\ O & & O \end{pmatrix}_3\right]\begin{matrix} Al_2 \\ K \\ H_2 \end{matrix} + y\left[Mg\begin{pmatrix} O & & O \\ & Si & \\ O & & O \end{pmatrix}_3\right](Mg, Fe)_5 .$$

Zusammenfassung.

Die aus den neuen Strukturformeln der Silikate für die Theorie der festen Lösungen sich ergebenden Resultate lassen sich wie folgt zusammenfassen. Das Zustandekommen einer festen Lösung (Bilden von Mischkristallen) wird bedingt

1. durch übereinstimmende räumliche Struktur der an der Kristallbildung beteiligten Moleküle,
2. durch die reinen Lösungserscheinungen.

Für die räumliche Struktur der an der Mischkristallbildung beteiligten Verbindungen ist vor allem notwendig, daß die Atomdichte in nächster Nähe

1) Inzwischen durch Bowen und Buddington experimentell kontrolliert

der Koordinationszentren dieselbe ist; je weiter Atome oder Atomgruppen vom Koordinationszentrum abstehen, umso geringer ist ihr Einfluß auf die Mischkristallbildung. Vom Koordinationszentrum relativ entfernt gelagerte Atome oder Atomgruppen, die bei der einen Verbindung vorhanden sind, bei der andern aber nicht, oder durch andere Atomgruppen ersetzt sind, können folgender Art sein:

a) in stöchiometrischem oder nichtstöchiometrischem Verhältnisse in zweiter oder dritter Stufe an das komplexe Säureion angelagert (SiO_2-Gruppen),
b) in zweiter (ionogener) Sphäre angelagert ($NaCl$, $CaSO_4$, usw.),
c) eingelagerte Wassermoleküle, die bei der einen Verbindung teilweise oder ganz fehlen, bei der andern dagegen vorhanden sind,
d) mehrsäurige Basen, die teilweise oder ganz durch ein- bzw. zweisäurige substituiert sind.

Für Atomgruppen, die in nichtstöchiometrischem Verhältnisse von einer anderen Verbindung aufgenommen werden, indem sie beispielsweise in einer höheren Stufe angelagert werden, wurde die Bezeichnung »chemisch-konstitutionell gelöst« eingeführt. Als eine Hauptbedingung für das Zustandekommen fester Lösungen dürfte »vollständiger Atomersatz« gefordert werden, d. h. bei chemischer Verschiedenheit zweier Verbindungen soll doch die Struktur derart sein, daß einer bestimmten Atomlage der einen Verbindung eine Atomlage der andern Verbindung entspricht (Plagioklase und Derivate).

Reine Lösungserscheinungen. Es ist eine auffallende Erscheinung, daß sich Albit und Anorthit, die doch stöchiometrisch-chemisch stark verschieden sind, so leicht in festem Zustande lösen und sogar eine lückenlose Mischungsreihe geben, Albit und Orthoklas, die einander sehr nahe stehen, dagegen nur sehr beschränkt Mischkristalle bilden. Wenn Orthoklas und Anorthit so zu sagen keine feste Lösung eingehen, so bildet ersterer doch mit dem Baryumfeldspat Celsian eine Mischkristallreihe.

Es handelt sich bei diesen Erscheinungen eben um eigentliche Lösungsphänomene. Die festen oder kristallisierten Lösungen unterscheiden sich von den gewöhnlichen flüssigen Lösungen eigentlich bloß dadurch, daß wir es in letzteren mit diffuser Anordnung der Moleküle zu tun haben, in den ersteren dagegen mit gesetzmäßiger; bei festen sowohl als auch bei flüssigen Lösungen spielen aber die chemischen Affinitätskräfte eine hervorragende Rolle, die immer auch selektiver Natur sind. Dieser selektiven Wirkung der chemischen Affinität haben wir die etwas sonderbaren Mischungserscheinungen gerade bei den Feldspaten zuzuschreiben. Flüssige Lösungen zeigen bei höheren Temperaturen häufig ein höheres Lösungsvermögen; eine parallele Erscheinung haben wir auch bei festen

Lösungen. Orthoklas löst bei höheren (magmatischen) Temperaturen mehr Albitsubstanz, als bei niedrigeren nahe der Erdoberfläche; infolge Streßwirkung entmischt sich der Orthoklas daher leicht bei niedrigen Temperaturen und veranlaßt auf diese Weise die Perthitbildung.

Herrn Prof. Dr. P. Niggli in Tübingen (jetzt in Zürich) spreche ich für die vom Standpunkte der Kristallstrukturlehre aus erhaltenen sehr wertvollen Anregungen meinen besten Dank aus.

Zürich, Mineralog.-petrogr. Institut der Eidg. Techn. Hochschule.

XV. Über symmetrischen Auf- und Abbau der Kristalle.

Von

J. Beckenkamp in Würzburg.

Wie die gasförmigen und flüssigen, so bestehen auch die festen Körper aus chemischen Atomen. Die Abstände der Atomschwerpunkte eines Kristalls sind von der Größenordnung 10^{-8} cm, die Wellenlängen der dem Auge sichtbaren Strahlen von der Größenordnung 10^{-5} cm. Die Atomabstände sind daher klein gegenüber den Wellenlängen des gewöhnlichen Lichts und deshalb erscheint der Kristall dem Auge als eine den Raum stetig erfüllende Masse, als ein Kontinuum. Auch die Auflösbarkeit des Mikroskops reicht selbst im günstigsten Falle nicht aus, um die Umrisse eines Atombildes wahrnehmen zu können. Dagegen verhält sich der Kristall als ein Diskontinuum gegenüber den Röntgenstrahlen, deren Wellenlänge von der Größenordnung 10^{-8} bis 10^{-9} cm ist.

Denkt man einen Körper dem Einflusse äußerer Druck- oder Zugkräfte entzogen, so füllt ein Gas den ihm zur Verfügung gestellten Raum ganz unabhängig von dessen Volumen oder Gestalt gleichmäßig aus; eine Flüssigkeit ballt sich unabhängig von dem Volumen und der Gestalt des Raumes zu einer Kugel, deren Radius von der Masse der Flüssigkeit und in geringerem Grade auch vom äußeren Druck abhängt. Ein Kristall besitzt ein von seiner Masse und wieder in geringerem Grade auch vom äußeren Druck abhängiges Volumen und eine jeder Kristallart zukommende polyedrische Gestalt.

§ 1.

Sätze von Steno, Haüy und Hessel.

Die Beziehungen, welche zwischen den einzelnen Flächen eines Kristallpolyeders bestehen, wurden durch Steno, Haüy und Hessel klargestellt.

An einem Kristall erkennt man in der Regel verschiedene Gruppen von Oberflächen daran, daß die sämtlichen Flächen einer und derselben

Gruppe gleichmäßig begrenzt sind. Solche gleichmäßig umgrenzte Flächen nennt man eine »einfache Form«.

Sind die senkrechten Abstände der verschiedenen gleichwertigen Flächen einer Kristallform von einem bestimmten Punkte, dem Schwerpunkte des Kristalls, gleich, so sagt man, der Kristall sei »ideal« ausgebildet, sind sie verschieden, so nennt man den Kristall »verzerrt«. Die gegenseitige Neigung zweier Kristallflächen wird jedoch durch die Verzerrung nicht beeinflußt. Die Verzerrung ist eine Folge der verschiedenen äußeren Bedingungen während des Wachstums. (Steno 1669.) Bei der Ableitung der Gesetzmäßigkeiten der Kristalloberfläche geht man deshalb von ideal ausgebildeten Kristallen aus. Die gleichmäßige Umgrenzung der Flächen einer einfachen Form erkennt man strenggenommen nur bei einem ideal ausgebildeten Kristall.

Wählt man drei Kristallflächen, welche nicht alle drei einer und derselben Richtung parallel sind, als Koordinatenebenen und verschiebt diese Flächen so, daß sie sich alle drei im Schwerpunkte des Kristalls schneiden, so bilden die drei Schnittlinien dieser Flächen Achsenrichtungen[1]. Die eine dieser Achsen werde vertikal gestellt und heiße c-Achse, die andere liege in der am Beschauer von links nach rechts vorbeigehenden vertikalen Ebene und heiße b-Achse, dann ist die Lage der dritten oder a-Achse von selbst bestimmt. Der Winkel zwischen den Achsen a und b heiße γ, der Winkel zwischen b und c sei α, der Winkel zwischen c und a sei β. Die positive Richtung der a-Achse sei nach vorne, der b-Achse nach rechts, der c-Achse nach oben gerichtet.

Irgendeine vierte Fläche schneide die drei Achsen in den Abständen a_4, b_4, c_4; nach dem Gesetze von Steno kann man dann diese Fläche beliebig mit sich selbst parallel verschieben, ohne dadurch deren kristallographische Bedeutung zu ändern. Eine solche parallele Verschiebung ist gleichbedeutend mit einer Multiplikation oder Division der drei Größen a_4, b_4, c_4 mit demselben Faktor bzw. Divisor. Dividieren wir dieselben durch b_4, so erhalten wir $a_4/b_4 = a$, $b_4/b_4 = 1$, $c_4/b_4 = c$.

Kommt außer den vorigen vier Flächen an demselben Kristall noch eine fünfte Fläche vor, so möge diese auf denselben Achsen die Achsenlängen $na : b : mc$ liefern. Die Erfahrung lehrt dann, daß die Koeffizienten n und m einfache rationale Zahlen, d. h. einfache ganze Zahlen oder Brüche sind, deren Zähler und Nenner einfache ganze Zahlen sind. (Geometrisches Grundgesetz oder Parametergesetz oder Rationalitätsgesetz von R. J. Haüy, 1784 und 1801.) Die Größen a, c, α, β, γ heißen deshalb die Achsenelemente eines Kristalls, a und c sind irrationale Zahlen.

Ein Kristall ist hiernach geometrisch definiert als ein homogener fester Körper, dessen natürliche Umgrenzung dem geometrischen Grundgesetze genügt.

Das physikalische Grundgesetz lautet: Ein Kristall ist ein physikalisch homogener anisotroper Körper; bei einem echten Kristall ist jedes geometrische Symmetrieelement auch ein physikalisches. Ein fester Körper, dessen Umgrenzung zwar dem Haüyschen Gesetze, dessen Masse aber nicht dem physikalischen Grundgesetze entspricht, heißt Afterkristall oder Pseudomorphose.

Bei der Auffassung des Kristalls als eines Kontinuums wird der Begriff der Homogenität von Thomson und Tait folgenderweise definiert: »Ein fester Körper wird homogen genannt, wenn irgend zwei gleiche und ähnliche Teile desselben, in welchen entsprechende Linien parallel und nach derselben Seite gerichtet sind, durch keine Verschiedenheit irgendeiner ihrer Eigenschaften unterschieden werden können.«

Vom Standpunkte der Diskontinuität der Kristallmasse aus gilt die Definition: »Schreitet man innerhalb eines homogenen Körpers auf irgendeiner geraden Linie fort, so müssen sich auf derselben alle Verhältnisse periodisch wiederholen, solange die Homogenitätsgrenze nicht überschritten wird.« (J. Beckenkamp, Ztschr. f. Krist. 1891, 19, 260, 1907, 42, 95.)

Chr. S. Weiß machte (1815) darauf aufmerksam, daß von gewissen ursprünglich gleichen Gliedern die einen verschwinden, während die anderen die vorwaltenden oder alleinigen werden. Er kannte bereits das tetraedrische und das pentagondodekaedrische »hemisphaeroedrische« System, und hob hervor, daß das drei und dreigliedrige, oder rhomboedrische System durch »Unvollzähligwerden in der Erscheinung der Hauptglieder durch Wegfallen einer abwechselnden Hälfte« aus dem sechsgliedrigen System entstehe.

C. Fr. Naumann definierte (1830): »Eine holoedrische Gestalt als den Inbegriff sämtlicher Flächen, welche rings um ein vollständig bestimmtes Achsensystem für ein bestimmtes Verhältnis der Parameter möglich sind. Sie besitzt jederzeit Flächenparallelismus, d. h. für jede ihrer Flächen gibt es eine Gegenfläche.« »Die Hemiedrie kann an den einfachen Gestalten sowohl nach einzelnen Flächen als nach Flächenpaaren oder nach drei-, vier-, sechszähligen Flächensystemen erfolgen, d. h. es können nicht nur einzelne Flächen, sondern auch ganze Flächensysteme verschwinden, während sich die zurückbleibenden vergrößern. Nur findet das allgemeine Gesetz statt, daß die bleibenden Flächen oder Flächensysteme eine ringsum symmetrische Verteilung haben müssen.« »Die Hemiedrie kann daher auch nur bei denjenigen einfachen Gestalten wirklich stattfinden, in welchen für die abwechselnden Flächen oder Flächensysteme (wenn solche vorhanden sind) eine vollkommen symmetrische Verteilung rings um das Achsensystem

möglich ist, so daß die verschwindende Flächenhälfte ihrerseits genau dieselbe Verteilung hat wie die bleibende Flächenhälfte.« Die Symmetrie gibt sich nach Naumann durch die Lage und Größe der Achsen zu erkennen. »Eine hemiedrische Gestalt ist die symmetrisch verteilte Hälfte sämtlicher Flächen, welche rings um ein vollständig bestimmtes Achsensystem für ein bestimmtes Verhältnis der Parameter möglich sind; und eine tetartoedrische Gestalt ebenso das symmetrisch verteilte Viertel dieser Flächen.«

P. Groth (Physikal. Krist. 1. Aufl. 1876) gibt folgende Definition der Meroedrie: »Es gibt eine Anzahl von Substanzen, bei denen die gegenseitige Unabhängigkeit des Auftretens auch stattfindet zwischen den beiden Hälften einer und derselben einfachen Form, welche hierdurch ganz in das Verhältnis zueinander treten, in welchem zwei verschiedene einfache Formen einer Kristallreihe stehen, welche sich durch Auftreten oder Fehlen, Vorherrschen oder Unterordnung in den Kombinationen, Oberflächenbeschaffenheit usf. unterscheiden können. Diese Erscheinung tritt als etwas Gesetzmäßiges nur dann ein, wenn in bezug auf die Regelmäßigkeit der Auswahl der Hälfte unter allen Flächen einer einfachen Form gewissen Bedingungen Genüge geleistet wird. . Diese sind die folgenden:

»Denken wir uns alle Flächen der einfachen Form gleichweit von einem Punkte entfernt und in diesem sämtliche vorhandenen Symmetrieachsen sich schneidend, so muß die Hälfte der Flächen in der Weise ausgewählt werden, daß, wenn sie allein vorhanden ist, die beiden Seiten jeder Symmetrieachse, von jenem Durchschnittspunkte an gerechnet, in gleichen Abständen von gleichvielen Flächen, welche miteinander und mit der Symmetrieachse in beiden Fällen gleiche Winkel einschließen, geschnitten werden; diese Abstände und Winkel müssen aber auch noch die gleichen sein für verschiedene Symmetrieachsen, wenn diese gleichwertig sind. Alsdann bildet die eine Hälfte der Flächen für sich eine Form, deren Flächen sämtlich gleiche Umrißfiguren haben.«

Während die vorigen Methoden aus den holoedrischen Formen die meroedrischen abzuleiten versuchten, also analytisch vorgingen, schlug J. Fr. Chr. Hessel (Gehlers Physikal. Wörterbuch, Bd. 5) 1830 einen synthetischen Weg ein. Er stellte sich als Ziel zu ermitteln, wie viele und in welcher Anordnung gelegene gleichwertige Teile ein Raumding haben kann. Die gleichwertigen Teile können entweder deckbar oder spiegelbildlich gleich sein; im letzteren Falle brauchen sie aber nicht immer in der »direkten« spiegelbildlichen Lage zu liegen, sondern die Spiegelung kann auch indirekt sein (an einer Ebene der Drehspiegelung). Der Gesamtkomplex von gleichwertigen Flächen heißt eine »einfache Form«.

Eine ideal gedachte einfache Form besitzt eine n-zählige Deckachse oder auch n-zählige Achse erster Art genannt, wenn nach Drehung um

$360^\circ/n$ die Grenzflächen wieder genau dieselben Ebenen im Raume einnehmen wie vor der Drehung. Die Form kommt also wieder mit sich selbst, d. h. mit ihrer früheren Stellung zur Deckung (Kongruenz).

Eine ideale Form besitzt eine n-zählige Spiegeldrehachse, oder auch n-zählige Achse zweiter Art genannt, oder eine Ebene der Drehspiegelung dann, wenn man nach Drehung um die Achse um $360^\circ/n$ und darauf erfolgte Spiegelung nach der zu dieser Achse senkrechten Ebene wieder eine mit der Ausgangslage kongruente Lage erhält. Ist n eine gerade Zahl, so kommt man nach einer Drehung um 360° wieder in die Anfangsstellung zurück, ist n eine ungerade Zahl, dann kommen die Flächen erst nach einer Drehung um $2 \times 360^\circ$ wieder in die Ausgangslage, im ersten Falle ist eine n-zählige Spiegeldrehachse eine $n/2$-zählige Deckachse[1]).

Fällt man von irgendeinem Punkte eines idealen Polyeders ein Lot auf eine durch den Schwerpunkt gehende Ebene und trifft dieses Lot um sich selbst verlängert stets auf einen entsprechenden Punkt auf der anderen Seite der Ebene, so bildet die letztere eine Spiegelebene S.

Zieht man von irgendeinem Punkte eines idealen Polyeders eine Gerade nach dem Schwerpunkte des letzteren, und trifft diese Gerade um sich selbst verlängert auf der anderen Seite des Schwerpunktes auf einen entsprechenden Punkt, so heißt der Schwerpunkt »Inversionszentrum«.

Hessel bestimmte nun alle möglichen Polyeder, welche sich durch die genannten Symmetrieelemente unterscheiden und schied dann diejenigen aus, welche mit dem geometrischen Grundgesetze von Haüy nicht verträglich sind. Er fand, daß mit diesem nur 1-, 2-, 3-, 4- und 6-zählige Achsen nicht in Widerspruch kommen, und daß es 32 durch ihre Symmetrie verschiedene Kristallklassen gibt.

Hessel gruppierte diese 32 Klassen nach den Achsen in

A) dreigliedrige-vierachsige Klassen (jetzt wohl meist regulär genannt)[2]),
B) ein- und dreimaßige » (hexagonal),
C) ein- und zweimaßige » (tetragonal),
D) ein- und einmaßige » (rhombisch, monoklin, triklin).

---

1) In meiner Mitteilung »Syngonie und Raumgitter«, Fortschritte der Mineralogie 1920, 6, 23, sowie in den Nachträgen zum Leitfaden der Kristallographie (S. 3 und 4) beschränkte ich die Achsen zweiter Art auf geradzählige Werte n; im Nachfolgenden sollen aber auch ungeradzählige Werte n angenommen werden.

2) Die Bezeichnung »regulär« ist nach der in der Mathematik üblichen Nomenklatur streng genommen nur für das Tetraeder, Hexaeder und Oktaeder richtig. Besser wäre deshalb der Ausdruck isometrisch-isoorthogonal oder noch besser die Bezeichnung tetrakistrigonal (vgl. Leitfaden, S. 76 und 77).

A. Bravais beschränkte sich (1844) von vorneherein auf Formen, welche dem Rationalitätsgesetze entsprechen, übersah aber dabei eine Klasse (die orthobisphenoidische), die er später (1851) beim Vergleich seiner früheren Resultate mit den meroedrischen Formen noch in seine Tabelle einfügte.

A. Gadolin setzte sich (1867) das Ziel, diejenigen Kristallformen in einer Klasse zu vereinigen, bei denen die Anzahl und Anordnung der gleichen Richtungen dieselbe ist. Auch er unterschied zwischen Deckungs- und Spiegelungsgleichheit und kam zu denselben 32 Klassen wie Hessel.

P. Curie nahm (1884) eine Revision der ersten Bravaisschen Untersuchungen vor und fand dabei den von Bravais begangenen Fehler (vgl. Ztschr. f. Krist. 1886, **11**, 183—188).

B. Minnigerode leitete die 32 Klassen durch Substitution der Koordinaten xyz in $x'y'z'$ ab, wobei die letzteren Funktionen der ersteren sind, und knüpfte daran die Untersuchung, in welchen Fällen dabei Deckachsen, Spiegelebenen und Inversionszentrum zustande kommen.

Th. Liebisch schlägt in seiner physikalischen Kristallographie (1891) ebenfalls den synthetischen Weg zur Ableitung der 32 Klassen ein und teilte diese in sechs Gruppen. In ein und dieselbe Gruppe stellt er alle Klassen, welche das gleiche kristallographische Achsensystem besitzen. Die Klassen der hexagonalen Gruppe teilt er in drei Abteilungen: Bei der ersten Abteilung ist die Hauptachse 6-zählige Deckachse, bei der zweiten und dritten 3-zählige Deckachse; bei der zweiten Abteilung wird die Hauptachse durch Hinzufügung eines Inversionszentrums 6-zählige Deckachse, bei der dritten Abteilung bleibt sie 3-zählig. Die tetragonale Gruppe zerfällt in zwei Abteilungen; bei der ersten ist die Hauptachse 4-zählige Deckachse, bei der zweiten wird sie 4-zählig, wenn ein Inversionszentrum den Symmetrieelementen zugefügt wird.

P. Groth schreibt im Vorwort zur dritten Auflage seiner Physikal. Kristallographie (1895 S. VIII): »Die bisher übliche, besonders von Naumann begründete Systematik der Kristallformen, d. h. deren Einteilung in holoedrische, hemiedrische, hemimorphe usw. Gruppen, leidet (wie namentlich Gadolin zeigte) an einer Reihe von Unklarheiten und Inkonsequenzen, welche dadurch entstanden sind, daß man sich für die Beurteilung der möglichen Gruppen an gewisse, nur partiell gültige Analogien der nach und nach an den kristallisierten Körpern, besonders den Mineralien, beobachtete Formen hielt, ohne hierbei ein allgemeines Prinzip zu verfolgen. Nachdem nun aus dem empirischen Grundgesetze der geometrischen Kristallographie, dessen Notwendigkeit sich aus dem physikalischen Verhalten der Kristalle ergibt, die Gesamtheit aller möglichen Kristallformen streng mathematisch abgeleitet und nachgewiesen worden ist, daß es nur 32 Klassen von Formen, welche sich durch ihre Symmetrie voneinander unterscheiden,

geben könne, erweisen sich die bisherigen Kristallsysteme als mehr oder weniger willkürliche Zusammenfassungen je einer Anzahl jener Klassen, deren Beibehaltung lediglich einen praktischen Wert behufs leichterer Übersicht besitzt. Der logisch richtige Weg der systematischen Behandlung der 32 möglichen Klassen von Kristallen ist offenbar derjenige, bei welchem man von den einfachsten Formen, d. h. denjenigen mit dem niedrigsten Grade der Symmetrie, ausgeht und durch Einführung der möglichen Symmetrieelemente nach und nach zu immer komplizierteren Formen gelangt, statt wie bisher, mit den letzteren zu beginnen und die einfacheren aus ihnen abzuleiten. Durch die Einführung dieser Methode fallen nun die Begriffe der Hemiedrie, Tetartoedrie, Hemimorphie usw. und mit ihnen alle Unklarheiten und die Schwierigkeiten, welche diese bisher dem Anfänger wie dem Vorgeschrittenen bereitet haben, vollständig fort.«

§ 2.

Ableitung der durch ihre Symmetrieelemente verschiedenen kristallographischen Koordinatenachsen.

Infolge des Stenoschen Satzes können die Flächen eines Kristalls bestimmt werden durch die Koordinaten $na:1:mc$ eines Achsenkreuzes, dessen Balken die Winkel α, β, γ einschließen. Nach dem Haüyschen Gesetze hat jede chemisch definierte kristallisierte Substanz ein bestimmtes Achsenkreuz, welches durch die fünf Elemente α, β, γ, a, c bestimmt ist, und es können nur solche Flächen an den betreffenden Kristallen vorkommen, deren Werte n und m einfache rationale Zahlen sind.

Die reziproken Koeffizienten $1/n$, $1/1$, $1/m$, welche man zur Beseitigung der Nenner infolge des Satzes von Steno auch mit einem und demselben Faktor multiplizieren darf, werden Indizes genannt. Die Indizes $\{pqr\}$, worin $p = mn \cdot 1/n = m$, $q = mn \cdot 1 = mn$, $r = mn \cdot 1/m = n$, innerhalb geschweifter Klammern bedeuten den ganzen Flächenkomplex, welchen man einfache Form nennt, innerhalb runder Klammern, wobei Achsenschnitte der negativen Balken (hinten, links oder unten) durch ein Minuszeichen über der betreffenden Indexziffer angedeutet werden, bestimmen eine beliebige Fläche der einfachen Form.

Damit die sämtlichen Flächen einer einfachen Form die Koordinatenachsen in gleichen Abständen schneiden, soll das Achsensystem keine geringere Symmetrie besitzen als die betreffende einfache Form; andererseits soll aber jedes kristallographische Koordinatensystem ein Inversionszentrum C besitzen, d. h. die beiden entgegengesetzten Balken einer und derselben Achse sollen gleich lang sein. Diesen Bedingungen genügen folgende Achsenkreuze:

1. Das Achsenkreuz kann isoorthogonal ($\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$) und gleichzeitig isometrisch ($a = b = c = 1$) sein.

2. Ein orthogonales Achsenkreuz kann zwei gleichlange Achsen haben, also $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$, $a = b \gtreqless c$.

3. Ein orthogonales Achsenkreuz kann drei verschieden lange Achsen haben, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$, $a \gtreqless b \gtreqless c$.

4. Ein isoklinogonales Achsenkreuz kann isometrisch sein, $\alpha = \beta = \gamma \gtreqless 90^\circ$, $a = b = c$.

5. Ein isoklinogonales Achsenkreuz mit $a = b \gtreqless c$ besitzt eine Spiegelebene S und ein Inversionszentrum C. Die gleiche Symmetrie besitzt auch ein Achsenkreuz, bei welchem $\alpha = \gamma = 90^\circ$, $\beta \gtreqless 90^\circ$, $a = b \gtreqless c$ oder auch $a = b = c$. In diesen Fällen wählt man allgemein ein Achsenkreuz, welches die gleichen Symmetrieelemente besitzt, von welchen aber die eine (b) Achse senkrecht zu S steht, während die Achsen a und c in der Spiegelebene liegen und im übrigen nur die Bedingung erfüllen sollen, daß die an dem betreffenden Kristall vorkommenden Flächen möglichst einfache Indizes erhalten. Die Lage von a und c ist also mehr oder weniger willkürlich. Dieses Achsenkreuz ist definiert durch $\alpha = \gamma = 90^\circ$, $\beta \gtreqless 90^\circ$, $a \gtreqless b \gtreqless c$.

6. Ein isoklinogonales Achsenkreuz mit $a \gtreqless b \gtreqless c$ besitzt außer dem Inversionszentrum C kein weiteres Symmetrieelement. Dasselbe gilt für ein Achsenkreuz $\alpha = 90^\circ$, $\beta \gtreqless \gamma \gtreqless 90^\circ$. In diesen Fällen wählt man ein Achsenkreuz, welches lediglich die Bedingung erfüllt, möglichst einfache Indizes zu liefern, also $\alpha \gtreqless \beta \gtreqless \gamma \gtreqless 90^\circ$, $a \gtreqless b \gtreqless c$.

Von diesen sechs Achsenkreuzen bedarf das von Miller eingeführte isoklinogonale-isometrische Achsenkreuz $\alpha = \beta = \gamma \gtreqless 90^\circ$, $a = b = c$ einer besonderen Betrachtung. Legen wir durch die beiden Endpunkte einer jeden der drei gleichwertigen Achsen eine Fläche parallel zu den beiden anderen Achsen, so bilden diese Flächen ein Rhomboeder. Dieses besitzt vier Paare gegenüberliegender Ecken. Die Verbindungsgerade des einen Paares ist in bezug auf das Rhomboeder, also auch in bezug auf das Achsensystem 3-zählige Deckachse und wird auch als Hauptachse bezeichnet. Die beiden an den Enden der Hauptachse liegenden Ecken heißen trigonale oder auch Polecken, die sechs anderen Lateralecken. Die Verbindungsgeraden benachbarter Lateralecken heißen Lateralkanten, die Verbindungsgeraden einer Lateralecke mit einer Polecke Polkanten. Die drei Verbindungsgeraden der Mitten zweier gegenüberliegender Lateralkanten sind 2-zählige Deckachsen und heißen Nebenachsen; diese stehen zu der Hauptachse senkrecht. Die Ebene der drei Nebenachsen heißt Hauptebene oder Basis, während jede Ebene, welche die Hauptachse enthält, Hauptschnitt genannt wird. Speziell sind zwei Arten von Hauptschnitten hervorzuheben: die drei von der 3-zähligen Hauptachse und je einer 2-zähligen Nebenachse gebildeten Ebenen heißen Nebenebenen, die drei von der Hauptachse und

einer Polkante gebildeten Ebenen Zwischenebenen. Die drei Zwischenebenen sind Spiegelebenen, nicht aber die drei Nebenebenen. Die drei Schnittlinien zwischen den Zwischenebenen und der Hauptebene heißen Zwischenachsen, sind aber nur 1-zählige Deckachsen, d. h. es erfolgt Deckung erst nach einer Drehung um 360°. Die drei rhomboedrischen Achsen entsprechen den Polkanten, liegen also in den Zwischenebenen.

7. Die Hauptachse mit den drei Nebenachsen oder auch mit den drei Zwischenachsen bildet ein viergliedriges Achsensystem, welches als hexagonales bezeichnet wird. Zu jedem hexagonalen Achsensystem gehört ein ganz bestimmtes rhomboedrisches oder trigonales Achsensystem und umgekehrt. Beide Achsensysteme sind also nicht voneinander unabhängig. Allerdings besitzt das hexagonale Achsensystem eine höhere Symmetrie; außer den drei Zwischenebenen sind hier auch die drei Nebenebenen Spiegelebenen und außer den drei Nebenachsen sind auch die drei Zwischenachsen 2-zählige Deckachsen.

Wird bei dem trigonalen Achsensystem $\alpha = 0$, dann wird die Hauptachse des hexagonalen Systems unendlich groß; wird $\alpha = 120°$, dann wird die Hauptachse unendlich klein; wird $\alpha = 90°$, dann werden auch die drei Verbindungsgeraden der gegenüberliegenden Lateralecken trigonale Achsen. Aus dem trigonalen Achsenkreuz wird also dann ein tetrakistrigonales, welches identisch ist mit dem orthogonal-isometrischen Achsenkreuze. Für das tetrakistrigonale Achsenkreuz wird das Verhältnis der Länge a der Nebenachsen zu der Länge c der Hauptachse gleich dem Verhältnisse der Länge g der Flächendiagonale zur Länge o der Raumdiagonalen des regulären Würfels, also $a : c = 1 : 1/2 \sqrt{6} = 1 : 1{,}22473$.

Die bisher bestimmten sieben Achsenkreuze, von welchen aber Nr. 6 und Nr. 7 nicht voneinander unabhängig sind, sind die einzig möglichen, welche durch ihre Symmetrie verschieden sind. Man kann dieselben entweder durch Spiegelebenen oder auch durch Deckachsen eindeutig charakterisieren:

1. ohne Spiegelebene (triklin), 2. mit einer Spiegelebene (monoklin), 3. mit drei zueinander senkrechten Spiegelebenen (rhombisch), 4. mit einer Ebene der Drehspiegelung und drei dazu senkrechten Spiegelebenen (rhomboedrisch), 5. mit fünf Spiegelebenen (tetragonal), 6. das hexagonale System mit sieben, 7. das orthogonal-isometrische mit neun Spiegelebenen.

Die gleichen Achsenkreuze, nach den Deckachsen eindeutig charakterisiert, sind:

1. das trikline Achsenkreuz hat keine Achsen L^n, wobei n höher wäre als 1, d. h. jede beliebige Achse muß man um 360° drehen, bis wieder Deckung mit der Anfangslage erfolgt. Das trikline Achsenkreuz kann daher als monogonal bezeichnet werden mit dem Symbol L^1

2. das monokline Achsenkreuz als digonal L^{II}.
3. » rhombische » » triakisdigonal 3 L^{II}.
4. » rhomboedrische » » trigonal L^{III}.
5. » tetragonale » » tetragonal L^{IV}.
6. » hexagonale » » hexagonal L^{VI}.
7. » reguläre » » tetrakistrigonal 4 L^{III}.

Ein Flächenkomplex heißt holoedrisch, wenn er genau dieselben Symmetrieelemente besitzt wie eines der vorhin definierten Achsenkreuze. Eine Form, welche dieselben Symmetrieelemente besitzt wie das trigonale Achsenkreuz, hat die Hälfte der Flächen einer Form, welche dieselben Symmetrieelemente besitzt wie ein entsprechendes hexagonales Achsenkreuz, sie kann daher auch als Hemiedrie einer hexagonalen Form bezeichnet werden.

Man unterscheidet häufig entsprechend der Zahl der symmetrisch verschiedenen Koordinatenachsensysteme sieben »**Kristallsysteme**«. Mohs (1824), Naumann (1850), Pfaff (1853), V. v. Lang (1866), Th. Liebisch (1891), Ch. Soret (1893), Fedorow (1899), Souza Brandao (1901) unterschieden, entsprechend der Zahl der voneinander unabhängigen Koordinatenachsen nur sechs Systeme. Um die hierdurch veranlaßte Verschiedenheit der Bedeutung desselben Wortes zu beseitigen, erscheint es zweckmäßig, den Namen »System« auf die sieben Abteilungen zu beziehen, dagegen für die sechs Abteilungen von Mohs den von **Soret** und **Fedorow** vorgeschlagenen Namen »**Syngonie**« zu gebrauchen. (»Winkelgemeinschaft«, weil gewisse Winkel bei allen Körpern der betreffenden Syngonie gleich sind.) Z. B. bei der hexagonalen Syngonie sind die Prismenwinkel gleich, und der Winkel zwischen den Flächen der Prismenzone zur Basis ist gleich 90°.

§ 3.

Synthetische Ableitung der möglichen Symmetrieklassen.

G. Tschermak (Übersicht der Kristallklassen in Lehrbuch der Mineralogie, 6. Aufl. 1905, S. 44) bezeichnet die zwei Klassen der triklinen und die drei Klassen der monoklinen Syngonie als einen Komplex von fünf Stufen, welche sich in den höher symmetrischen Klassen rhythmisch wiederholen; im trigonalen System wiederholen sich dieselben fünf Stufen in Verbindung mit einer 3-zähligen Deckachse, im regulären System in Verbindung mit vier 3-zähligen Deckachsen. Im rhombischen System kommen nur drei Stufen vor in Verbindung mit einer 2-zähligen Deckachse, im tetragonalen und hexagonalen System treten zu den fünf Stufen noch je zwei weitere Klassen hinzu.

F. Rinne nennt deshalb die Klassen des triklinen und monoklinen Systems »Urformen« (Die »Kristallbaustile« in »Die Naturwissenschaften« 1919, 7, 381 und Stereographische Projektionsbilder der 32 Kristallklassen).

Die Beziehungen der 32 Klassen zu den Urformen lassen sich durch entsprechend gewählte Symbole noch in anderer Weise übersichtlich darstellen.

1. Die erste Urform bildet das Pedion (τὸ πεδίον die Ebene). Drehen wir das Pedion um irgendeine Achse um 360°/1, so kommt es wieder in seine Anfangslage zurück. Wir können deshalb das Pedion auch durch das Symbol L^{I} andeuten. Die Enden einer jeden in einem Pedion liegenden Geraden sind weder deckbar noch spiegelbildlich gleich, jede Gerade des Pedions ist also »polar«. Konstruiert man aus einem beliebigen Pedion ein anderes, dessen Geraden zu den Geraden des ersteren spiegelbildlich sind, so nennt man die beiden Pedien »enantiomorph«, wird das eine ein rechtes genannt, so heißt das andere ein linkes.

Tritt zu dem Pedion eine 3-zählige Deckachse, so können wir die Achse L^{I} des Pedions mit dieser 3-zähligen Deckachse parallel gehen lassen und das Symbol der trigonalen Pyramide wird dann L^{I}, L^{III}. In entsprechender Weise folgen dann die übrigen Klassen der pedialen Reihe nach der Tabelle I, S. 332.

2. Das Sphenoid (ὁ σφήν der Keil) besitzt eine zu seiner Schnittkante senkrechte 2-zählige Deckachse L^{II} und besteht entweder aus zwei rechten oder zwei linken Pedien, es gibt demnach auch zwei zueinander enantiomorphe Sphenoide.

Legen wir parallel zu dieser Schnittkante, also senkrecht zu L^{II} eine Achse L^{I}, so ändert diese an der Flächenkombination nichts und wir können deshalb das Sphenoid sowohl durch L^{II} als auch durch L^{II}, L^{I} andeuten. Fügen wir aber senkrecht zu L^{II} eine zweite Achse L^{II} hinzu, so geht das Sphenoid in das Klinobisphenoid über. In entsprechender Weise entstehen die übrigen charakteristischen Formen der sphenoidischen Reihe.

3. Das Doma (τὸ δῶμα das Haus) besitzt eine Spiegelebene, welche die Kante zwischen den beiden Flächen des Domas halbiert. Die eine Fläche des Domas entspricht einem rechten, die andere einem linken Pedion. Der Unterschied zwischen einer rechten und einer linken Form fällt deshalb beim Doma (und ebenso beim Pinakoid und Prisma) fort.

Legen wir eine Gerade senkrecht zu der Spiegelebene und machen diese zu einer 1-zähligen Achse zweiter Art $*L^{I}$, so erhalten wir die beiden Flächen des Domas. Jede zu einer Spiegelebene senkrechte Gerade ist also eine 1-zählige Spiegeldrehachse $*L^{I}$. Fügen wir zu $*L^{I}$ noch eine Achse L^{I}, so ändert sich an der Flächenkombination nichts; legen wir dagegen senkrecht zu $*L^{I}$ eine Achse L^{II}, so erhalten wir eine rhombische

Pyramide. Entsprechend ergeben sich auch die übrigen Klassen der domatischen Reihe.

4. Das Pinakoid (ὁ πίναξ das Brett) besteht aus zwei Flächen, welche zueinander zentrisch symmetrisch sind. Legen wir senkrecht zu einer Fläche des Pinakoids eine 2-zählige Achse zweiter Art $*L^{II}$, so erhalten wir die beiden Flächen des Pinakoids, von welchen wieder die eine einem rechten, die andere einem linken Pedion entspricht. Fügen wir zu $*L^{II}$ noch eine Achse L^{I}, so ändert diese nichts an der Flächenkombination, fügen wir dagegen zu $*L^{II}$ noch eine 3-zählige Deckachse, welche zu L^{II} parallel stehen mag, so erhalten wir ein Rhomboeder. Entsprechend ergeben sich die übrigen charakteristischen Formen der pinakoidalen Reihe.

5. Das Prisma (τὸ πρίσμα der Dreikanter) besteht aus vier Flächen und besitzt sowohl ein Inversionszentrum, als eine Spiegelebene, als eine zu dieser senkrechte 2-zählige Deckachse. Je zwei dieser Symmetrieelemente genügen aber schon zu seiner Definition.

Bezeichnen wir die Spiegelebene durch eine zu ihr senkrechte 1-zählige Achse zweiter Art $*L^{I}$ und fügen dazu noch eine mit $*L^{I}$ parallele 2-zählige Deckachse L^{II}, so ist also das Prisma vollständig bestimmt. Fügen wir dem Symbol $(*L^{I} \mid L^{II})$ noch das Symbol L^{I} hinzu, so ändert dies nichts an der Flächenkombination. In entsprechender Weise ergeben sich die übrigen charakteristischen Formen der prismatischen Reihe.

In der Tabelle I bedeutet hiernach das erste Symbol jedesmal die betreffende Urform, das letzte die Art der Wiederholung der Urform.

Die Klassen 23—27 entsprechen der ersten, 9, 10, 12 der zweiten, 11, 13, 14, 15 der dritten Abteilung des hexagonalen Systems nach Liebisch, die Klassen 18—22 der ersten, 16—17 der zweiten Abteilung des tetragonalen Systems.

§ 4.

Analytische Ableitung der 32 Symmetrieklassen.

Während die vorhin definierte Ableitung der 32 Symmetrieklassen synthetisch die höher symmetrischen Klassen aus den niedriger symmetrischen durch Hinzufügung neuer Symmetrieelemente aufbaut, leitet die analytische Methode die niedriger symmetrischen Klassen durch Abbau der Symmetrieelemente aus den höchst symmetrischen Klassen ab.

Die höchste geometrisch mögliche und mit dem geometrischen Grundgesetz verträgliche Flächenumgrenzung hat 3 + 6 Spiegelebenen, die ersteren gehen den drei Hexaederflächen parallel und mögen mit 3 *HS* (Hauptspiegelebenen) bezeichnet werden, die letzteren den sechs Granatoederflächen und mögen durch 6 *NS* (Nebenspiegelebenen) charakterisiert werden. Die Existenz der Nebenspiegelebenen bedingt mit Notwendigkeit die Gleichwertigkeit der drei Hauptspiegelebenen und umgekehrt

Werden die Flächen einer einfachen, für die Klasse charakteristischen, holoedrischen Form derart in zwei Hälften geteilt, daß die gleichwertigen Spiegelebenen gleichwertig bleiben, d. h. entweder als solche fortfallen oder als solche erhalten bleiben, dann entstehen Halbflächner, welche in bezug auf ihre Ausbildungsweise und ihr physikalisches Verhalten ebenso voneinander unabhängig werden wie etwa die Flächen des Würfels von den Flächen des Oktaeders; sie können beide nebeneinander vorkommen, dann sind sie aber in bezug auf ihre Größenentwicklung, Oberflächenbeschaffenheit usw. völlig voneinander unabhängig, falls der Kristall der betreffenden hemiedrischen Klasse angehört.

Verf. machte (Ztschr. f. Krist. 1906, **42**, 464 und 1908, **44**, 258) die Annahme, daß die Atome die eigentlichen Bausteine der Kristalle seien, und daß jedem Atom ein bestimmter primärer Wirkungsbereich $R = \frac{n}{A} \cdot C$ zukomme, wobei A das Atomgewicht, n eine die äußerste Niveaulinie des Bereiches charakterisierende Ordnungszahl und C eine für alle Atome gleiche Konstante bedeuten. Statt der einfachen Wirkungsbereiche R können bei mehratomigen Molekülen auch einfache Multipla von R zur Geltung kommen. Die Atome gleicher Art ordnen sich dann nach den Ecken eines gleichseitigen Dreiecks, dessen Seiten gleich R sind, vier gleichartige Atome nach den Ecken des Tetraeders, eine beliebig große Anzahl von Atomen nach einem flächenzentrierten kubischen Gitter, denn in diesem bilden die nächstbenachbarten Gitterpunkte jedesmal ein reguläres Tetraeder, und dessen Seiten sind gleichseitige Dreiecke. Das flächenzentrierte kubische Gitter besitzt ferner die Eigenschaft, daß jeder Gitterpunkt von einer maximalen Anzahl gleicher Gitterpunkte in gleichen Abständen umgeben ist. Diese Zahl ist beim flächenzentrierten Gitter 12, beim raumzentrierten 8, beim einfachen kubischen Gitter 6.

Nachdem Verf. bereits früher (Ztschr. f. Krist. 1908, **44**, 252) zu dem Resultate gekommen war, daß z. B. bei der Zinkblende deren Moleküle, also auch die einzelnen Atome sowohl des Zinks als des Schwefels nach einem regulären Raumgitter aufgebaut seien, »deren Elementarparallelepipedon einen Würfel mit je einem Punkte in den Ecken und in der Mitte jeder Würfelfläche bildet«, hat er (Über Beziehungen zwischen Kristallographie und Chemie, Sitz.-Ber. Phys. Med. Ges. zu Würzburg 1912, Sep. S. 6) ganz allgemein die Ansicht ausgesprochen, »die einfachste Kristallform, welche zur Ableitung des gesamten möglichen Flächenkomplexes eines Kristalls genügt, ist das Tetraeder«. Es sei infolgedessen die einfachste Anordnung der chemischen Bausteine die »nach den vier Ecken des Tetraeders oder was dasselbe ist, nach den abwechselnden Ecken des Würfels«. Hierbei verteilen sich die Schwerpunkte der chemischen Bausteine »insgesamt nach dem vierfachen kubischen Raumgitter (Anordnung nach den

Ecken und nach den Flächenmittelpunkten des Würfels«. Diese Ansicht wurde bekanntlich bald darauf von W. L. Bragg (Die Struktur einiger Kristalle, gedeutet nach ihrer Beugung von Röntgenstrahlen, Proc. Roy. Soc. 1913, **89**, 248) bestätigt.

Infolge des tetrakistrigonalen Charakters der regulären Kristalle müssen bei mehratomigen Molekülen nicht optisch aktiver Kristalle die Lagen der verschiedenen Atome (bzw. der Schwerpunkte dreigliedriger Gruppen) aus den Lagen der einen Atomart durch Verschiebung parallel zu den asymmorphen trigonalen Achsen und zwar nach der gleichwertigen Richtung und um die gleiche Strecke hervorgehen, wenn die reguläre Symmetrie nicht gestört werden soll. Sei der Abstand zweier Gitterpunkte des flächenzentrierten Gitters o_4, und finde eine Schiebung aller Atome einer zweiten Art aus den Lagen der Atome erster Art nach den asymmorphen Achsen um den Betrag $\frac{1}{4}o_4$ statt, dann bleibt die Spiegelebene nach $\infty O(110)$ erhalten, die Symmetrie des Kristalls ist die der hexakistetraedrischen Klasse. Ein Beispiel ist die Zinkblende ZnS. Auch der Diamant hat die gleiche Anordnung der C-Atome und man muß bei ihm wohl zwei verschiedenartige C-Atome voraussetzen, von welchen das eine elektrisch positiven, das andere elektrisch negativen Charakter hat. Sind beide Arten von C-Atomen anisotrop und parallel orientiert, so gehört auch der Diamant in die hexakistetraedrische Klasse, wofür bekanntlich manche Beobachtungen an den Kristallen sprechen. Wie der Diamant, so verhalten sich auch die vierwertigen Elemente Si und (das reguläre) Zinn. Es hängt diese Erscheinung offenbar mit dem Atombau der Elemente der Kohlenstoffreihe zusammen. Nicht aber gehört zu den Kristallen mit Diamantstruktur das vierwertige Blei. Hier tritt also der Einfluß der Valenz gegenüber dem der inneren Atomteile, welche das flächenzentrierte Gitter bevorzugen, zurück.

Während Bohr (Phil. Magaz. 1913, **26**, 857, 1914, **27** und 1915, **30**) voraussetzte, die Elektronen eines Atoms bewegten sich alle in der gleichen Ebene, wurde von J. Beckenkamp (Kinetische Atomtheorie 1917 und Verh. Phys. Med. Ges. Würzburg 1918, **45**, 135—163; Leitfaden der Kristallographie 1919, S. 387) die Annahme vertreten, die Elektronenbahnen seien parallel zu den Tetraederflächen[1]); die Valenzrichtungen der Elemente der Kohlenstoffreihe müssen infolgedessen, entsprechend der Annahme von van 'tHoff, nach den Tetraedernormalen gerichtet sein, und infolge der gegenseitigen Beeinflussung eine größere Stabilität der Richtung besitzen als bei den übrigen Elementen. Während die Elemente Au, Ag, Cu, Al, Pb, infolge des geringeren Einflusses der Valenz, ihre Atome nach einem flächen-

1) Zu ähnlichen Resultaten kamen später Born und Landé, Sitz.-Ber. Preuß. Ak. d. Wiss. 1918. 1048 und H. Tertsch, Kristallographische Bemerkungen zum Atombau, Sitz.-Ber. d. Wiener Ak. 1920.

zentrierten Gitter ordnen, bewirkt die größere Bedeutung der Valenz bei *C*, *Si* und *Sn* die Anordnung nach zwei sich gegenseitig durchdringenden flächenzentrierten Gittern.

Jedes Atom ist bei diesen drei Elementen von vier anderen in gleichem Abstande und zwar in der Richtung der Tetraedernormalen umgeben. Man muß annehmen, daß jedes *C*-Atom des einen Gitters an die vier nächstbenachbarten Atome des anderen Gitters je ein Elektron abgibt, also durch je eine Valenz mit diesen verbunden ist und daß alle Atome der beiden Gitter parallel orientiert sind (vgl. Leitfaden S. 352, Fig. 480). Der homogene Diamantkristall stellt dann gewissermaßen nur ein einziges Molekül dar.

A. Nold (Ztschr. f. Krist. 1905, **40**, 13—48, 433—474, 1906, **41**, 529—601, 1911, **48**, 321—376) ging von der Voraussetzung aus, daß die Valenz allein für die Anordnung der Atome maßgebend sei, kam aber nur bezüglich des Diamanten zu einer Atomgruppierung, welche den neueren Beobachtungen entspricht. Die sämtlichen *C*-Atome sah er als gleichwertig an und mußte deshalb die Atome des einen flächenzentrierten Gitters aus der Parallelstellung zu den Atomen des anderen Gitters gedreht erscheinen lassen (vgl. Fig. 3, Taf. IV, Bd. 48); die Symmetrie der Gesamtanordnung wird dann nicht hexakistetraedrisch, sondern hexakisoktaedrisch.

Erfolgt die Schiebung der zweiten Atomart aus der Lage der Atome erster Art nach den asymmorphen trigonalen Achsen um den Betrag $\frac{1}{2} o_4$, dann hat die Gesamtanordnung hexakisoktaedrische Symmetrie, z. B. $NaCl$.

Für die Anordnung der Atome im Raum scheinen die beiden Prinzipien maßgebend zu sein: 1. Gruppierung möglichst vieler gleichartiger Atome in gleichen Abständen um irgendein Atom, 2. Befriedigung der Valenz.

Bestehe das chemische Molekül aus drei Atomen, von welchen zwei einander gleich sind und durchdringen sich dementsprechend drei flächenzentrierte Gitter; erhält man das Gitter der einen der beiden gleichen Atomarten durch Verschiebung um $\frac{1}{4} o_4$ nach der einen und das andere Gitter durch Verschiebung um den gleichen Betrag nach der entgegengesetzten Richtung derselben asymmorphen Achse, so ist die Gesamtanordnung hexakisoktaedrisch. Ein Beispiel dafür ist der Flußspat CaF_2.

Findet bei einem dreiatomigen Molekül, von welchen wieder zwei gleich sein sollen, eine Verschiebung des einen der beiden gleichen Atomgitter um einen Betrag statt, welcher von $\frac{1}{4} o_4$ abweicht, und eine Verschiebung des anderen Gitters um den gleichen Betrag, aber nach entgegengesetzter Richtung der asymmorphen Achse, dann bilden die Würfelflächen Ebenen der Gleitspiegelung in bezug auf die Atomanordnung, Spiegelebenen in bezug auf die Flächenumgrenzung. Die Anordnung ist dyakisdodekaedrisch. Ein Beispiel ist der Eisenkies FeS_2.

Sind alle drei Atome ungleichartig oder sind nur zwei Atomarten im chemischen Molekül vorhanden, dann fällt bei dem gleichen Betrag und der gleichen Richtung der Verschiebung die Ebene der Gleitspiegelung fort, der Kristall gehört dann zur tetraedrisch-pentagondodekaedrischen Klasse. Ein Beispiel ist der Ullmannit $NiSbS$.

Bei einem dreiatomigen Molekül mit zwei gleichen Atomen ist noch eine weitere Anordnung abgeleitet worden und zwar für den Cuprit Cu_2O. Die sämtlichen Cu-Atome bilden ein flächenzentriertes Gitter. Die O-Atome haben die gleiche Lage zu den Cu-Atomen wie die S-Atome zu den Zn-Atomen bei der Zinkblende, aber die eine Hälfte der O-Atome fehlt und zwar würden die fehlenden Atome zu den vorhandenen O-Atomen spiegelbildlich in bezug auf die Flächen des Granatoeders liegen. Außer der bei der Zinkblende fortgefallenen Spiegelung nach den Würfelflächen ist beim Cuprit auch die Spiegelung nach den Granatoederflächen verloren gegangen. Die Symmetrie ist also pentagonikositetraedrisch.

Wird die hexakisoktaedrische Klasse durch das Symbol $3\,HS$, $6\,NS$ definiert, wobei HS die (hexaedrischen) Haupt-, NS die (granatoedrischen) Nebenspiegelebenen bezeichnen, so ist bei allen vorstehend charakterisierten Kristallformen wenigstens für eine Atomart die Anordnung nach einem vierfach kubischen Gitter vorhanden. Bei Cu_2O entspricht die Anordnung der O-Atome einem raumzentrierten Gitter.

Infolge der gegenseitigen Durchdringung mehrerer Atomgitter werden gewisse Spiegelebenen, welche in Tabelle II durch Klammern angedeutet werden mögen, in bezug auf die Gesamtanordnung beseitigt. Beim Pyrit FeS_2 sind die Ebenen NS als Spiegelebenen beseitigt; dadurch, daß beim Ullmannit $NiSbS$ ein Sb-Atom an die Stelle eines S-Atoms tritt, werden aus der Pyritstruktur auch die HS beseitigt. Es tritt also beim Ullmannit eine doppelte Hemiedrierung ein. Für jede Atomart besteht jedoch die Symmetrie $3\,HS$, $6\,NS$.

Es ergeben sich somit für die reguläre Syngonie folgende Symbole der einzelnen Klassen:

	$3\,HS$, $6\,NS$	hexakisoktaedrische Klasse,
a)	$(3\,HS)$, $6\,NS$	hexakistetraedrische Klasse,
b)	$3\,HS$, $(6\,NS)$	dyakisdodekaedrische Klasse,
c)	$(3\,HS)$, $(6\,NS)$	pentagonikositetraedrische Klasse,
{a)	$(3\,HS)$, $6\,NS$ }	tetraedrisch-pentagondodekaedrische Klasse.
{b)	$3\,HS$, $(6\,NS)$ }	

Die Halbflächner der dyakisdodekaedrischen und die der hexakistetraedrischen Klasse sind in beiden Fällen kongruent und werden deshalb als positiv und negativ unterschieden; dagegen sind die beiden Halbflächner der pentagonikositetraedrischen Klasse zueinander spiegelbildlich, nicht

aber deckbar gleich · man unterscheidet sie deshalb als rechte und linke Formen.

Durch gleichzeitige Halbierung nach je zwei der genannten drei Halbierungsmethoden, also etwa nach $a + b$, wird die Gesamtheit der 48 Flächen in vier Gruppen geteilt: 1. in solche, welche nach beiden Methoden positiv sind, 2. in solche, welche nach der ersten Methode positiv, nach der zweiten negativ, 3. in solche, welche nach den beiden Methoden negativ und 4. in solche, welche nach der ersten Methode negativ, nach der zweiten positiv sind. Jede dieser vier Gruppen besteht aus zwölf Flächen, welche unregelmäßige Fünfecke bilden, während diese einfache Form deutlich hervortretende tetraedrische Ecken besitzt. Der charakteristische Körper dieser Tetartoedrie heißt deshalb tetraedrisches Pentagondodekaeder oder Tetartoeder.

Hätte man statt der Methoden $a + b$ die Kombination $a + c$ oder $b + c$ gewählt, so hätte man genau die gleichen Tetartoeder erhalten. Es gibt also nur eine Tetartoedrie der regulären Syngonie.

Von den vier Tetartoedern sind je zwei nur durch ihre Orientierung verschieden, an sich aber kongruent (deckbar gleich); man unterscheidet sie als positiv und negativ. Die beiden positiven Formen sind aber miteinander nur spiegelbildlich, nicht deckbar gleich, ebenso die beiden negativen. Die vier Formen sind also wieder enantiomorph, und man unterscheidet sie in $+r$, $+l$, $-r$, $-l$.

Die Flächen des charakteristischen Körpers einer Klasse stehen zu allen Spiegelebenen der betreffenden Syngonie schief. Die neun Spiegelebenen der regulären Holoedrie verlangen deshalb als »allgemeine« oder »charakteristische«, »einfache Form« einen »48-Flächner«. Steht eine Fläche zu einer Spiegelebene senkrecht, so vermindert sich die Zahl der Flächen der betreffenden einfachen Form auf die Hälfte (so entstehen in der holoedrischen Klasse der regulären Syngonie das Tetrakishexaeder, Ikositetraeder und das Triakisoktaeder). Steht eine Fläche senkrecht zu zwei Spiegelebenen, so hat die einfache Form nur den vierten Teil der Flächen der charakteristischen Form (Rhombendodekaeder oder Granatoeder in der regulären Holoedrie). Steht die Fläche senkrecht zu drei Spiegelebenen, so hat die einfache Form nur den sechsten Teil der Flächen (Oktaeder der regulären Holoedrie); steht die Fläche senkrecht zu vier Spiegelebenen, so hat die einfache Form nur den achten Teil der Flächen (Hexaeder oder Würfel in der regulären Holoedrie). Tetrakishexaeder, Ikositetraeder, Granatoeder, Triakisoktaeder, Oktaeder und Hexaeder sind also nur spezielle Formen des 48-Flächners. Der letztere kommt nur in der regulär holoedrischen Klasse vor, die speziellen Formen dagegen in mehreren Klassen der regulären Syngonie. Von den Ikositetraedern ist besonders häufig dasjenige, welches die Kanten des Granatoeders gerade abstumpft, d. h. gegen die beiden in einer Kante

zusammenstoßenden Granatoederflächen gleich geneigt ist; es wird Leucitoeder genannt.

Erhält in einem regulären Körper eine der vier trigonalen Achsen oder eine der vier zu diesen senkrechten Oktaederebenen eine Sonderstellung, indem etwa eine Schichtung parallel zu der betreffenden Fläche oder eine lineare Parallelstellung nach einer der vier trigonalen Achsen eintritt, so geht infolgedessen die Spiegelung nach den drei Würfelflächen und auch die Spiegelung nach denjenigen sechs Granatoederflächen verloren, welche nicht zu der bevorzugten trigonalen Achse parallel oder, was damit gleichbedeutend ist, welche nicht zu der bevorzugten Oktaederfläche senkrecht stehen. Als Symmetrieelemente bleiben dann nur noch erhalten: 1. die bevorzugte trigonale Achse L^{III} (Hauptachse), 2. diejenigen drei Nebenspiegelebenen S, welche der bevorzugten Achse parallel gehen, 3. die bevorzugte Ebene der Drehspiegelung σ, 4. die Normalen zu den drei erhalten gebliebenen Nebenspiegelebenen als 2-zählige Deckachsen L^{II} und das Inversionszentrum C. Das Symbol der betreffenden Klasse ist also $\begin{array}{lll} 3L^{II} & L^{III} & \\ 3S & \sigma & C \end{array}$

Ausreichend für die Charakteristik dieser Symmetrie ist das Symbol $3S$, C. Die einfache Form, welche dieser Symmetrie genügt, und deren Flächen zu keiner der Spiegelebenen senkrecht stehen, ist das ditrigonale Skalenoeder. Die häufigste Form dieser Klasse ist das Rhomboeder erster Art; die Klasse wurde deshalb früher als rhomboedrische Hemiedrie, jetzt richtiger als ditrigonal-skalenoedrische Klasse bezeichnet.

Die bekanntesten Beispiele dieser Klasse sind die rhomboedrischen Karbonate. Senkrecht zur Hauptachse wechseln nach Bragg miteinander ab Schichten, welche nur Metallatome enthalten und Schichten, welche die Gruppe CO_3 enthalten. In der Richtung der Hauptachse hat eine relative Verkürzung im Verhältnisse von ungefähr 2 : 3 stattgefunden. Man durchschneide etwa das Calcitmodell senkrecht zu einer Fläche des Grundrhomboeders und zwar parallel zu einer Fläche $\infty P2\,(10\bar{1})$, und lege den Schnitt durch die Schwerpunkte von Ca-Atomen, verschiebe dann etwa die linke Hälfte parallel zur Hauptachse um den vertikalen Abstand zweier benachbarter Atomschichten, dann wird die linke Hälfte spiegelbildlich zur rechten. Die Ebenen $\infty P2$ sind also Ebenen der Gleitspiegelung für die Anordnung der Atome, mit Rücksicht auf den Satz von Steno demnach für die Flächenumgrenzung Spiegelebenen.

Durch Beseitigung der drei Spiegelebenen S entsteht die Symmetrie $(3S)$, C, deren charakteristische Form das Rhomboeder dritter Art ist; ein Beispiel für diese Klasse ist der Dolomit, $CaMgCO_3$. Bei diesem wechseln miteinander; 1. Schichten mit Ca-Ionen, 2. mit CO_3-Ionen, 3. mit Mg-Ionen, 4. mit CO_3-Ionen. Infolgedessen sind die Ebenen $\infty P2$ nicht mehr Ebenen der Gleitspiegelung in bezug auf die Gesamtatomanordnung, aber

sie bleiben noch Spiegelebenen für die *Ca*-Atome für sich, ebenso für die *Mg*-Atome und für die CO_3-Gruppe. Das analytische Symbol für die rhomboedrische Klasse ist daher $(3S), C$.

Beseitigt man aus dem Symbol der ditrigonal-skalenoedrischen Klasse das Inversionszentrum C, so bleibt als einfache Form die ditrigonale Pyramide mit dem Symbol $3S(C)$ übrig. Das bekannteste Beispiel dieser Klasse ist der Turmalin.

Beseitigt man sowohl die drei Nebenspiegelebenen als das Inversionszentrum, so bleibt das Symbol $(3S)(C)$ für die trigonal-trapezoedrische Klasse.

Beim Quarz SiO_2 bildet nach der vom Verf. (Ztschr. f. anorg. u. allgem. Chemie 1920, **110**, 290 u. ff.) abgeleiteten Atomanordnung zwar die Gesamtheit der *Si*-Atome ein rhomboedrisches Gitter, ebenso auch die Schwerpunkte der SiO_2-Moleküle. Man kann aber auch die Gesamtheit der *Si*-Atome als eine Durchdringung von drei dreiseitig prismatischen Gittern und die Gesamtheit der *O*-Atome als eine Durchdringung von 2×3 mit den vorigen kongruenten dreiseitig prismatischen Gittern auffassen. Der Quarz wird deshalb richtiger als Halbflächner der ditrigonal-bipyramidalen Klasse oder als Viertelflächner der dihexagonal-bipyramidalen Klasse gelten müssen. Beim Quarz wechseln die Schichten SiO_2 schraubenförmig sowohl um die Hauptachse als auch um die drei Zwischenachsen wie beim Glimmersatze nach Reusch. Doch wird die entsprechende optische Drehung für Strahlen senkrecht zur Hauptachse durch die Überlagerung der gewöhnlichen linearen Doppelbrechung schwieriger erkennbar.

Verbindet man mit der Halbierung nach $(3S)(C)$ noch eine der beiden anderen Methoden, etwa noch $3S(C)$, so erhält man das Symbol $\left\{\begin{matrix}(3S)(C)\\ 3S\ (C)\end{matrix}\right\}$, entsprechend der trigonal-pyramidalen Klasse. Diese Klasse unterscheidet sich von der vorigen durch den Mangel der 2-zähligen Deckachse. Ein Beispiel für diese Klasse ist das Natriummetaperjodat-Hexahydrat $Na_2J_2O_8 . 6H_2O$, welches wie der Quarz vielleicht besser als meroedrischer Körper der ditrigonalen oder der dihexagonalen Bipyramide aufgefaßt wird.

Betrachtet man das ditrigonale Skalenoeder als eine holoedrische Form, so ergibt sich folgende Reihe:

$3SC$	ditrigonales Skalenoeder,
$\alpha)\ (3S)C$	Rhomboeder 3. Art,
$\beta)\ 3S(C)$	ditrigonale Pyramide,
$\gamma)\ (3S)(C)$	trigonales Trapezoeder,
$\left\{\begin{matrix}\beta)\ 3S(C)\\ \gamma)\ (3S)(C)\end{matrix}\right\}$	trigonale Pyramide.

Betrachtet man die ditrigonale Bipyramide als eine holoedrische Klasse, so leiten sich von dieser ab:

	1 *HS*, 3 *ZS*	ditrigonale Bipyramide,
α)	(1 *HS*), 3 *ZS*	ditrigonale Pyramide,
β)	1 *HS*, (3 *ZS*)	trigonale Bipyramide,
γ)	(1 *HS*), (3 *ZS*)	trigonales Trapezoeder,
{ α)	(1 *HS*), 3 *ZS* }	trigonale Pyramide.
{ β)	1 *HS*, (3 *ZS*) }	

Die drei Ebenen, welche der trigonalen Hauptachse parallel gehen, und gegen die drei Nebenspiegelebenen um 30° gedreht sind, heißen Zwischenspiegelebenen und entsprechen Leucitoederflächen der regulären Syngonie. Liegt eine Hauptzonenachse in einer Zwischenebene, so muß es infolge der drei Nebenspiegelebenen im allgemeinen sechs derartige untereinander gleichwertige Zonenachsen geben, in bezug auf welche die Hauptachse 6-zählige Deckachse ist. Das letztere gilt dann auch scheinbar für die Flächen, welche diesen Hauptzonen angehören. Die Ebene der Drehspiegelung wird für diesen Flächenkomplex Spiegelebene *S*, und außer den drei Nebenspiegelebenen werden auch die drei den Leucitoederflächen entsprechenden Zwischenebenen scheinbar Spiegelebenen[1]).

Mit dem geometrischen Grundgesetze ist auch eine Symmetrie 1 *HS*, 3 *NS*, 3 *ZS*, also mit sieben Spiegelebenen verträglich. Steht eine Fläche schief zu diesen sieben Spiegelebenen, so bildet die zugehörige charakteristische Form einfach eine dihexagonale Bipyramide.

So wie durch Zusammenlegung von zwei kongruenten ditrigonalen Skalenoedern die dihexagonale Bipyramide abgeleitet werden kann, so erhält man analytisch zwei Skalenoeder durch Halbierung der dihexagonalen Bipyramide. Durch sukzessive Beseitigung gleichwertiger Spiegelebenen entstehen auch die übrigen Hemiedrien, welche in Tabelle II mit a), b), c) (in der ersten Abteilung), d) (in der dritten) und e) (in der zweiten) bezeichnet sind. Durch gleichzeitige Anwendung von je zwei Halbierungsmethoden, in der Tabelle mit a) + b), d) + a), d) + b), d) + c), e) + a) bezeichnet, entstehen fünf tetartoedrische Klassen. Die anderen möglichen Kombinationen von je zwei Methoden führen immer wieder zu einer der fünf genannten Hemiedrien.

Endlich gibt es in der hexagonalen Syngonie noch eine weitere Klasse; verbindet man mit einer Viertelung nochmals eine Halbierung, welche nicht

1) Vgl. auch Leitfaden der Kristallographie, S. 73, Zeile 12 v. o.

hier lies jedoch $\frac{1}{2 \times 0{,}3363}$ statt $2 \times 0{,}3363$ und Zeile 14 v. o.

» » » $\frac{1}{2 \times 0{,}3382}$ » $2 \times 0{,}3382$.

schon in der betreffenden Viertelung enthalten ist, etwa mit a) + b) noch die Halbierung d), so erhält man acht Flächengruppen. Alle denkbaren Methoden der Achtelung (Ogdoedrie) führen zu der gleichen Flächengruppe, zu der schon besprochenen trigonalen Pyramide.

Die Zahl der Vertreter des hexagonalen Systems (im engeren Sinne) ist nicht sehr groß. In die dihexagonal-bipyramidale Klasse stellt man den Beryll $Al_2Be_3(SiO_3)_6$; in die hexagonal-bipyramidale Klasse die Apatitgruppe, in die dihexagonal-pyramidale Klasse den Wurtzit, in die hexagonal-trapezoedrische Klasse den Quarz über 570°[1]). Jedoch kann man diese Form auch als ein submikroskopisches Aggregat von gewöhnlichen Quarzindividuen in der Zwillingstellung nach dem Dauphineergesetze auffassen. Als Beispiel für die hexagonal-pyramidale Klasse gilt (auf Grund der Ätzfiguren) der Nephelin. Als Beispiel für die ditrigonal-bipyramidale Klasse wird angegeben der Benitoit $BaTiO_9SiO_3$, und als Beispiel für die ditrigonal-pyramidale Klasse das Disilberorthophosphat Ag_2HPO_4.

Erhält von den drei Würfelflächen eines regulären Kristalls eine davon eine Sonderstellung, sei es, daß eine Schichtung der Atome nach dieser eintritt oder eine lineare Anordnung der Atome senkrecht zu dieser Würfelfläche, so fallen die Spiegelebenen, welche gegen diese Würfelfläche schief stehen, fort; es bleiben also nur die 2×2 Spiegelebenen, welche zu der bevorzugten Würfelfläche senkrecht stehen, und die letztere selbst übrig, welche aber von den vier ersteren unabhängig wird. Der reguläre Kristall geht dadurch in einen tetragonalen über mit den Spiegelebenen $1\,HS$, $2\,NS$, $2\,ZS$. Die drei ersten entsprechen den drei hexaedrischen Spiegelebenen, die zwei letzteren gehörten bei regulärer Symmetrie zu den sechs granatoedrischen Spiegelebenen. Sobald von den letzteren nicht alle sechs gleichzeitig, sondern nur eine verschwindet, müssen auch noch drei weitere verschwinden, und der Kristall wird tetragonal.

Beim Rutil besteht nach Vegard die Anordnung der Ti-Atome aus vier sich durchdringenden flächenzentrierten Gittern, je zwei derselben entsprechen der Anordnung der C-Atome beim Diamanten. Die O-Atome liegen mit den Ti-Atomen jedesmal in einer basischen Ebene, so daß eine Schichtung nach den Basisflächen besteht. Das Hinzutreten der O-Atome hat zur weiteren Folge, daß die Dimensionen senkrecht zur tetragonalen Hauptachse annähernd im Verhältnisse 3 : 2 im Vergleich zu der regulären Anordnung vergrößert werden, daß also das Verhältnis $c : a$ annähernd 2 : 3 wird.

---

1) Früher allgemein, auch in den Elementen der Kristallographie von P. Groth 1921, als β-Quarz bezeichnet; nachdem aber neuerdings der Vorschlag gemacht wurde, nicht mehr die bei gewöhnlicher Temperatur beständige, sondern die bei der höchsten Temperatur beständige als α-Form zu bezeichnen, ist leider in die sonst so bequeme Bezeichnungsweise Verwirrung gebracht worden.

Beim Anatas entspricht die Anordnung der *Ti*-Atome der einfachen Diamantstruktur, aber die *O*-Atome liegen mit je einem *Ti*-Atom in einer der Hauptachse parallelen Geraden. Die Länge der Hauptachse wird deshalb beim Anatas beinahe verdoppelt.

Der Chalkopyrit $FeCuS_2$ hat eine Atomanordnung, welche der regulär hexakistetraedrischen Zinkblende $ZnZnS_2$ entspricht. Nur wechseln beim Chalkopyrit nach Schichten senkrecht zu einer der drei im regulären System gleichwertigen Hauptachsen die Atome *Fe* und *Cu* mit einander ab. Der Chalkopyrit ist daher tetragonal und zwar didigonal-skalenoedrisch. Das Achsenverhältnis $c : a$ unterscheidet sich in diesem Falle nur sehr wenig von dem Werte 1 : 1.

Die Tabelle II S. 333 enthält die analytische Ableitung der möglichen Meroedrien.

Erhält eine der sechs Granatoederebenen eine Sonderstellung, so bleiben als Spiegelebenen außer dieser nur die beiden zu ihr senkrechten Ebenen, von welchen die eine eine Hexaeder-, die andere eine Granatoederebene war, als Spiegelebenen übrig, welche nunmehr alle drei voneinander unabhängig sind. Die betreffende Syngonie wird **rhombisch** genannt und ist definiert durch $S_1 S_2 S_3$.

Die rhombische Syngonie kann auch aus der tetragonalen durch Beseitigung der beiden *NS* oder der beiden *ZS* abgeleitet werden, oder auch aus der hexagonalen, indem nur die Hauptspiegelebene, eine Nebenspiegelebene und die zu dieser senkrechte Zwischenspiegelebene als solche erhalten bleiben.

Beispiele verschiedener Arten rhombischer Kristalle sind in meinem Leitfaden der Kristallographie S. 46 und 50 erwähnt. Zu den interessantesten gehören wohl die Mineralien der Aragonitgruppe. Wie Verf. (Ztschr. f. Krist. 1888, **14**, 67 und 375; 1891, **19**, 241; 1892, **20**, 161 und Leitfaden S. 46, 50, 95, 316) nachgewiesen hat, gehört diese in die rhombisch-pyramidale Klasse, aber die Flächen (011) und (100) entsprechen je einer regulären Granatoederfläche, die Fläche (001) einer Oktaederfläche und die Flächen (010) und (110) je einer Leucitoederfläche.

Die möglichen Hemiedrien vgl. Tabelle II.

Erhält eine der zwölf Flächen eines Ikositetraeders oder eines Pyramidenwürfels oder eines Pyramidenoktaeders vor den elf anderen eine besondere Stellung, so geht die reguläre Syngonie in die **monokline** über. Dieselbe kann aber auch aus der hexagonalen, tetragonalen und rhombischen Syngonie dadurch hervorgehen, daß alle Spiegelebenen bis auf eine beseitigt werden. In diesem Falle bedingt die Spiegelebene nicht schon an und für sich auch das Inversionszentrum *C*. Die volle Charakterisierung der monoklinen Syngonie geschieht also durch das Symbol *S*, *C* und dementsprechend gibt es zwei Hemiedrien: a) durch Beseitigung von *S*,

b) durch Beseitigung von C. Durch Beseitigung sowohl von S als von C entsteht die pediale Klasse, welche der triklinen Syngonie angehört. Die holoedrische Klasse der triklinen Syngonie ist definiert durch das Symbol C.

Das wichtigste Beispiel für die trikline Syngonie sind die Feldspäte, nicht nur wegen ihrer großen Verbreitung, sondern auch wegen ihrer Beziehung zur monoklinen, tetragonalen und regulären Syngonie. Die Flächen (001), (010), (110), $(1\bar{1}0)$, $(11\bar{1})$ und $(1\bar{1}\bar{1})$ entsprechen den Flächen des regulären Granatoeders, die Flächen $(0\bar{2}1)$, (021), $(20\bar{1})$ den Flächen des Würfels, $(2\bar{4}\bar{1})$ und $(24\bar{1})$ Flächen des Oktaeders, (100), (130), $(1\bar{3}0)$, $(10\bar{1})$ Flächen des Leucitoeders.

In der Tabelle II sind holoedrische Klassen einzeilig und ohne Klammern, hemiedrische einzeilig mit Klammern, tetartoedrische zweizeilig mit Klammern und die ogdoedrische Klasse ist dreizeilig.

In der Tabelle ist von den Klassen der hexagonalen Syngonie nur die dihexagonal-bipyramidale Klasse als holoedrisch aufgefaßt; es können aber, wie schon früher bemerkt, auch die ditrigonal-skalenoedrische und die ditrigonal-bipyramidale Klasse als holoedrisch gedeutet werden.

Klassen mit enantiomorphen Formen erkennt man in der Tabelle I daran, daß das betreffende Symbol nur reine Deckachsen L^n, also keine Achsen $*L^n$ der Drehspiegelung enthält. In der Tabelle II erkennt man dieselben daran, daß alle Symbole S und C (der betreffenden holoedrischen Klasse) in irgendeiner Form beseitigt sind, also in Klammern stehen.

Die synthetische und die analytische Ableitung der Kristallklasse führen unter Berücksichtigung des Hesselschen Prinzips der deckbaren und der spiegelbildlichen Gleichheit der Flächen mit der gleichen Zwangsläufigkeit[1]) zu denselben Hesselschen Klassen. Der Fehler der älteren analytischen Ableitung lag also nicht in der analytischen Methode an sich, sondern darin, daß man das Hesselsche Prinzip außer acht gelassen hatte.

Die synthetische Tabelle hat im allgemeinen einfachere Symbole und erscheint daher übersichtlicher; die analytische Methode hat dagegen den Vorteil, daß nach dem gleichen Prinzip der Spiegelung nicht nur die charakteristischen Formen der einzelnen Klassen, sondern auch die einzelnen Formen innerhalb einer jeden Klasse abgeleitet werden; ferner der schon besprochene Umstand, daß die in jeder Klasse angeführten Symbole auch die Anordnung mindestens einer Atomart andeuten und daß infolgedessen die niedrigere Symmetrie eine Folge der Komplikation der chemischen Zusammensetzung erscheint. Endlich spricht für die analytische

---

1) Die rhomboedrische Klasse könnte in der Tabelle I auch als L^{I}, $*L^{VI}$, die ditrigonal-skalenoedrische als $*L^{I}$, $*L^{VI}$ gedeutet werden.

Methode die übersichtliche Darstellung der Beziehungen zwischen den positiven und negativen, sowie den rechten und linken Formen, außerdem zwischen den Formen erster, zweiter und dritter Art.

Nach meiner Auffassung soll man weder die synthetische noch die analytische Ableitung der 32 Klassen bei der Vorlesung völlig ausscheiden; ob mehr die eine oder die andere bevorzugt werden soll, muß jedem Dozenten überlassen bleiben. Seit 1889 lege ich meinen Vorlesungen die vorhin entwickelte analytische Methode zugrunde (vgl. Tabelle, Ztschr. f. Krist. 1889, **11**, S. 517 und Anmerkung ebenda S. 518) und habe später die dabei verwendeten Modelle der Firma Krantz in Bonn zur Verbreitung überlassen; diese liefert auch eine von mir zusammengestellte Sammlung von Modellen für die synthetische Ableitung entsprechend der Tabelle I, sowie eine Sammlung von Glasmodellen der ditrigonal-skalenoedrischen Klasse mit eingezogenen Bravaisschen und Millerschen Achsen.

Von den vorhin beschriebenen Fällen, bei welchen die niedrigere Symmetrie durch die gegenseitige Durchdringung von Raumgittern mit höherer Symmetrie bedingt ist, muß eine andere Erscheinung unterschieden werden, bei welcher eine niedrigere Symmetrie an gewisse Fundorte gebunden ist, und der Grad der Abweichung von der höheren Symmetrie von unmerklicher Größe an allmählich zunimmt; in vielen Fällen kommt diese erst im polarisierten Licht oder in den Ätzfiguren zum Ausdrucke. Vielfach erkennt man, daß ein in bezug auf die Umgrenzungsflächen scheinbar einheitlicher Kristall aus verschieden orientierten Feldern nach Art der Ergänzungszwillinge zusammengesetzt ist. Man kann dabei unterscheiden zwischen solchen »anomalen« Erscheinungen, welche bei höherer Temperatur verschwinden, und solchen, bei welchen dies nicht geschieht. Zu den letzteren gehören die Anomalien bei isomorphen Mischungen. Meist sind die Anomalien von der äußeren Flächenumgrenzung abhängig, indem der scheinbar einheitliche Kristall in verschiedene Anwachspyramiden zerfällt, von welchen jeder für sich einheitlich erscheint, bei welchen aber Richtungen, die nach der äußeren Gesamtform gleichwertig sind, derart verschieden sind, daß die parallel der Basis der Anwachspyramiden gehenden Richtungen verschieden sind von den dazu schief stehenden (Ausführlicheres in R. Brauns: Die optischen Anomalien 1891, und J. Beckenkamp: Neue Beobachtungen über die optischen Anomalien der Alaune, Ztschr. f. Krist. 1913, **51**, 492). Die einfachste Erklärung der anomalen Erscheinungen bei den isomorphen Mischungen dürfte wohl folgende sein:

Während des Wachstums eines Kristalls innerhalb einer Lösung wird sich zunächst diejenige Komponente ausscheiden, in bezug auf welche die Lösung am meisten gesättigt ist. Allmählich bildet sich dann um den

Kristall bzw. vor einer Fläche ein »Hof«, innerhalb dessen die Lösung in bezug auf diese Komponente immer weniger gesättigt wird, so daß die Ausscheidung dieser Komponente schließlich unterbrochen wird. Es wird mittlerweile in bezug auf die andere Komponente eine Sättigung eintreten und die Ausscheidung dieser Komponente vor sich gehen, bis auch in bezug auf diese die Untersättigung in der Umgebung der wachsenden Fläche eingetreten ist; dann folgt wieder die erste Komponente usw. Der Kristall muß also einen lamellaren Bau in bezug auf die beiden Komponenten erhalten und deshalb einen Unterschied der Schichten parallel der Basis der Anwachspyramiden gegenüber den dazu schief gestellten. Die Dicke der einzelnen Schichten ist abhängig von den physikalischen Bedingungen und den Lösungsgenossen während der Kristallbildung und damit ist auch die Intensität der »Anomalien« veränderlich[1]).

Kalkspat zeigt häufig nur ditrigonal-pyramidale Symmetrie und zuweilen auch Zwillingsnähte, welche auf eine Zwillingsachse parallel zu den Nebenachsen hinweisen, welche mit der Zwillingsbildung nach der Basis nicht zu verwechseln ist. Auch Quarz zeigt häufig Polarität nach der Hauptachse usw. Die Mineralien der Steinsalzgruppe weisen in ihren Ätzfiguren vielfach eine niedrigere Symmetrie auf als der mit Hilfe der Röntgendurchleuchtung abgeleiteten Anordnung der Atomschwerpunkte entspricht. In diesen Fällen ist an eine isomorphe Mischung wohl nicht zu denken. In meinen Mitteilungen »Über das physikalische Molekül der verschiedenen Kristallsysteme« (Ztschr. f. Krist. 1908, **44**, 576—600; 1908, **45**, 687; 1910, **47**, 35—48) versuchte ich diese Erscheinungen durch Gruppenbildung zu erklären; indessen können auch verschiedene andere Umstände dabei in Frage kommen, z. B. Anisotropie der Atome, deren Vereinigung zu chemischen Molekülen usw. Endlich können auch geringe Abweichungen von der durch die Beobachtung ermittelten Lage der Atomschwerpunkte vorhanden sein und diese Beobachtungen nur einer mittleren Lage der Schwerpunkte entsprechen.

Nehmen wir z. B. an, daß beim Quarz λ_1 der »Radius des primären Atombereiches« des Si-Atoms, λ_2 der des O-Atoms sei, und daß die Wirkung der beiden Atome sich verhalte wie $\mathrm{tg}\, 30^\circ : 1 = 1/\mathrm{cotg}\, 30^\circ$ In der vom Verf. (Zeitschr. f. anorg. Chemie 1920, **110**, 290 ff.) für den Quarz SiO_2 abgeleiteten Atomanordnung bilden sowohl die Si-Atome als jedes der beiden Arten von O-Atomen in übereinander liegenden basischen Schichten kongruente gleichseitige Dreiecke. Legen wir zwei solcher gleichseitiger Dreiecke mit ihren Seiten aneinander, so erhalten wir ein Parallelo-

---

1) Eine andere Möglichkeit besteht darin, daß nur die Orientierung der Atome nach der Basis der Anwachsflächen für die sich isomorph vertretenden Atome nicht die gleiche ist (vgl. J. Beckenkamp in Hintze: Handbuch der Mineralogie I_{IV}, S. 123).

gramm mit den Winkeln 60° und 120°. Bezeichnen wir die kurze Diagonale (parallel g) mit 1, so ist die lange Diagonale (parallel l) des Parallelogramms gleich cotg 30°. Der Radius des Atombereiches von Si paßt also genau für die Abstände in der Richtung der kurzen Diagonale, wenn der von O für die Punktabstände in der langen Diagonale paßt.

Man denke sich mit jedem Si-Atom zwei O-Atome verbunden, so daß deren Verbindungslinien parallel mit der Kombinationskante T der positiven und negativen Rhomboeder falle, daß ferner der Abstand SiO gleich $\frac{1}{6}$ des Abstandes zweier Si-Atome in dieser Richtung sei, und daß für die beiden zu demselben Si-Atom gehörigen Geraden SiO eine Nebenachse 2-zählige Deckachse sei. Ferner seien die einzelnen Si-Atome einer basischen Schicht durch starre Verbindungsstäbe in der Richtung der kurzen Diagonale des erwähnten Parallelogramms, die O-Atome durch Stäbe von der Länge der langen Diagonalen miteinander verbunden. Alle Stäbe seien durch Gelenke in den Atomschwerpunkten miteinander verbunden. Wäre das Verhältnis der Stablängen der Si- und der O-Atome genau gleich 1 : cotg 30°, dann könnten die O-Atome und die Si-Atome in genau parallelen basischen Ebenen liegen. Nun ist aber das aus den Atomgewichten berechnete Verhältnis nicht genau gleich tg 30° : 1, sondern $\frac{\text{tg } 30^\circ}{1{,}013} : 1$. Der Radius des Atombereichs von Si ist also etwas kürzer; dann ist aber eine starre Verbindung zwischen den einzelnen Atomen nicht möglich; wenigstens einer der Stäbe der Si-Verbindungen muß dilatiert oder einer der Stäbe der O-Verbindungen komprimiert werden können, oder es müssen entweder die Stäbe in einer Richtung der Si-Atome (in der Richtung g) nicht ganz bis zur Berührung kommen, oder die Enden der Stäbe der O-Atome müssen nach einer der drei Richtungen l, etwa l_1, etwas übereinander hinausragen.

Das System der gleichseitigen Dreiecke mit der Seite parallel g kann zerlegt werden in drei sich gegenseitig durchdringende Systeme von gleichseitigen Dreiecken mit den Seiten parallel l. Nehmen wir an, daß sämtliche Stäbe parallel einer der drei Richtungen l, etwa l_1, in der soeben angedeuteten Weise kompressibel seien, dann müssen notwendig alle Stäbe nach den beiden anderen Richtungen l_2 und l_3 eine Neigung gegen die Ebene der Si-Atome annehmen. Alle Netzlinien parallel l_1 gehen der Ebene der Si-Atome parallel, der senkrechte Abstand derselben von der Ebene der Si-Atome ist aber abwechselnd etwas größer und etwas kleiner; es entstehen also abwechselnd Rücken und Furchen parallel l_1. Dieselbe Deformation soll in allen drei Systemen von gleichseitigen Dreiecken nach l eintreten. Damit fällt dann aber sowohl die genaue Dreizähligkeit nach der Hauptachse als auch die genaue Zweizähligkeit der drei Nebenachsen.

Die homogene Masse wird polar nach der Hauptachse und optisch zweiachsig; sie würde der des Quarzins entsprechen.

Nun treten aber Zwillingsbildungen erfahrungsgemäß um so häufiger ein, je weniger sich die homogene Substanz von einer höher symmetrischen unterscheidet. Die annähernden Symmetrieelemente werden Zwillingselemente. Bilden sich die Rippen und Furchen bei einer homogenen Partikel nach der Richtung l_1, bei einer daneben liegenden nach l_2 und bei einer weiteren nach l_3 und durchdringen sich diese drei verschiedenen Orientierungen sehr innig, so hat die quasi homogene Masse trigonalpyramidale Symmetrie, wie sie beim Quarz bekanntlich schon von G. Rose und später auch von anderen Autoren beschrieben wurde. Erst durch das Hinzutreten von Zwillingsbildung nach den Nebenachsen kommt die trigonal-trapezoedrische Symmetrie zustande. Diese Zwillingsbildungen müssen um so häufiger eintreten, je weniger sich die Werte λ_1 und λ_2 von dem Verhältnisse tg $30^\circ : 1$ unterscheiden.

Eine ähnliche, nur wenig von dieser Darstellung abweichende Erklärung des Verhältnisses zwischen Quarz und Quarzin habe ich bereits früher gegeben (Kristalloptik 1915 S. 588).

Ähnliche Verhältnisse können sich natürlich nicht bloß auf den Quarz beschränken, sondern müssen ganz allgemein bei Kristallen mit verschiedenen Atomen wiederkehren.

Daneben muß aber auch die schon angeführte Anisotropie der Atome und die Art der Gruppenbildung der Atome die Symmetrie der Kristalle herunterdrücken, so daß man damit zu der Mallardschen Auffassung der allgemeinen Asymmetrie der Kristalle geführt wird. Der Aufbau zu höherer Symmetrie kommt dann durch Synthese sehr kleiner asymmetrischer Partikel zustande; andererseits entspricht der Abbau der Symmetrie mit der Vermehrung der Komplikation des chemischen Moleküls der analytischen Ableitung der 32 Symmetrieklassen.

Tabelle I.

Ableitung der 32 Symmetrieklassen synthetisch nach Achsen 1. Art L^n und 2. Art $*L^n$.

Gruppierungsart	Pediale Reihe	Sphenoidische Reihe	Domatische Reihe	Pinakoidale Reihe	Prismatische Reihe
monogonal	1. Pedion $L^{I} \parallel L^{I}$			2. Pinakoid $*L^{II} \parallel L^{I}$	
		3. Sphenoid $L^{II} \perp L^{I}$	4. Doma $*L^{I} \perp L^{I}$		5. Prisma $(*L^{I} \parallel L^{II}) \perp L^{I}$
digonal		6. Klinobisph. $L^{II} \perp L^{II}$	7. rhomb. Pyr. $*L^{I} \perp L^{II}$		8. rhomb. Bipyr. $(*L^{I} \parallel L^{II}) \perp L^{II}$
trigonal	9. trig. Bipyr. $L^{I} \parallel *L^{III}$		10. ditrig. Bip. $*L^{I} \perp *L^{III}$		
	11. trig. Pyram. $L^{I} \parallel L^{III}$	12. trig. Trapez. $L^{II} \perp L^{III}$	13. ditrig. Pyr. $*L^{I} \perp L^{III}$	14. Rhomboeder $*L^{II} \parallel L^{III}$	15. ditrig. Skalen. $(*L^{I} \parallel L^{II}) \perp L^{III}$
tetragonal	16. Orthobisph. $L^{I} \parallel *L^{IV}$		17. didig. Skal. $*L^{I} \perp *L^{IV}$		
	18. tetrag. Pyr. $L^{I} \parallel L^{IV}$	19. tetr. Trapez. $L^{II} \perp L^{IV}$	20. ditetr. Pyr. $*L^{I} \perp L^{IV}$	21. tetr. Bipyr. $*L^{II} \parallel L^{IV}$	22. ditetr. Bipyr. $(*L^{I} \parallel L^{II}) \perp L^{IV}$
hexagonal	23. hexag. Pyr. $L^{I} \parallel L^{VI}$	24. hex. Trapez. $L^{II} \perp L^{VI}$	25. dihex. Pyr. $*L^{I} \perp L^{VI}$	26. hex. Bipyr. $*L^{II} \parallel L^{VI}$	27. dihex. Bipyr. $(*L^{I} \parallel L^{II}) \perp L^{VI}$
tetrakistrigonal	28. tetr. Pent. D. $L^{I} \parallel 4L^{III}$	29. Pentagonik. $L^{II} \perp 4L^{III}$	30. Hexakistetr. $*L^{I} \perp 4L^{III}$	31. Dyakisdod. $*L^{II} \parallel 4L^{III}$	32. Hexakisokt. $(*L^{I} \parallel L^{II}) \perp 4L^{III}$

Diese Tabelle hat den Vorzug, daß sie nur Symmetrieachsen als Bauelemente verwendet; jedoch darf nicht übersehen werden, daß die Achsen zweiter Art auch den Begriff der Spiegelung enthalten.

Tabelle II.

Ableitung der 32 Symmetrieklassen analytisch nach Spiegelebenen S und Inversionszentrum C.

Syngonie		Pediale Reihe	Sphenoidische Reihe	Domatische Reihe	Pinakoidale Reihe	Prismatische Reihe
triklin		32. Pedion (C)			31. Pinakoid C	
monoklin			30. Sphenoid b) $(S)(C)$	29. Doma a) $S(C)$		28. Prisma $S\,C$
rhombisch			27. Klinobisphen. b) $(S_1\,S_2\,S_3)$	26. rhomb. Pyram. a) $S_1\,S_2\,(S_3)$		25. rhomb. Bipyr. $S_1\,S_2\,S_3$
hexagonal	2. Abteilg.	24. trig. Bipyr. e) $1HS(3NS)(3ZS)$ a) $1HS(3NS)(3ZS)$		23. ditrig. Bipyr. e) $1HS(3NS)\,3ZS$		
hexagonal	3. Abteilg.	22. trig. Pyramide d) $(1HS)(3NS)\,3ZS$ a) $1HS\,(3NS)(3ZS)$ b) $(1HS)\,3NS\,\,3ZS$	21. trig. Trapez. d) $(1HS)(3NS)\,3ZS$ c) $(1HS)(3NS)(3ZS)$	20. ditrig. Pyr. d) $(1HS)(3NS)\,3ZS$ b) $(1HS)\,3NS\,\,3ZS$	19. Rhomboeder d) $(1HS)(3NS)\,3ZS$ a) $1HS\,(3NS)(3ZS)$	18. ditrig. Skal. d) $(1HS)(3NS)\,3ZS$
tetragonal	2. Abteilg.	17. Orthobisphen. d) $(1HS)(2NS)\,2ZS$ a) $1HS\,(2NS)(2ZS)$		16. didig. Skalen. d) $(1HS)(2NS)\,2ZS$		
tetragonal	1. Abteilg.	15. tetrag. Pyram. a) $1HS\,(2NS)(2ZS)$ b) $(1HS)\,2NS\,\,2ZS$	14. tetr. Trapez. c) $(1HS)(2NS)(2ZS)$	13. ditetr. Pyram. b) $(1HS)\,2NS\,\,2ZS$	12. tetr. Bipyr. a) $1HS\,(2NS)(2ZS)$	11. ditetr. Bipyr. $1HS\,2NS\,2ZS$
hexagonal	1. Abteilg.	10. hexag. Pyram. a) $1HS\,(3NS)(3ZS)$ b) $(1HS)\,3NS\,\,3ZS$	9. hexag. Trap. c) $(1HS)(3NS)(3ZS)$	8. dihexag. Pyram. b) $(1HS)\,3NS\,\,3ZS$	7. hexag. Bipyr. a) $1HS\,(3NS)(3ZS)$	6. dihex. Bipyr. $1HS\,3NS\,3ZS$
regulär		5. tetr. Pentagon-D. a) $3HS\,(6NS)$ b) $(3HS)\,6NS$	4. Pentagonikos. c) $(3HS)\,(6NS)$	3. Hexakistetr. b) $(3HS)\,6NS$	2. Dyakisdod. a) $3HS\,(6NS)$	1. Hexakisokt. $3HS\,6NS$

Tabelle III.

Gesamtsymmetrie der 32 Klassen.

System					
triklin	1. Pedion $\infty \lambda^{I}$			2. Pinakoid $\infty * A^{II}$ C $\infty \sigma$	
monoklin		3. Sphenoid λ^{II} —	4. Doma $* A^{I}$ S		5. Prisma $* L^{I} = A^{II}$ C $\sigma = S$
rhombisch		6. Klinobisph. L_1^{II} L_2^{II} L_3^{II} — — —	7. rhomb. Pyr. — — λ_3^{II} S_1 S_2 —		8. rhomb. Bipyram. L_1^{II} L_2^{II} L_3^{II} C S_1 S_2 S_3
trigonal	9. trig. Bipyr. — — A^{III} — — S		10. ditrig. Bipyr. $3\lambda^{II}$ — L^{III} — $3S$ S		
	11. trig. Pyram. — — λ^{III} — — —	12. trig. Trapez. — $3\lambda^{II}$ L^{III} — — —	13. ditrig. Pyr. — — λ^{III} — $3S$ —	14. Rhomboeder — — $\underbrace{A^{III} = * A^{VI}}_{\sigma}$ C — —	15. ditrig. Skalen. — $3A^{II}$ $\underbrace{L^{III} = * L}_{\sigma}$ — $3S$
tetragonal	16. Orthobisph. — — $\underbrace{A^{II} = * A^{IV}}_{\sigma}$ — —		17. didig. Skalen. — $2L^{II}$ $\underbrace{L^{II} = * L^{IV}}_{\sigma}$ — — $2S$		
	18. tetrag. Pyr. — — λ^{IV} — — —	19. tetr. Trapez. $2L^{II}$ $2L^{II}$ L^{IV} — — —	20. ditetr. Pyr. — — λ^{IV} $2S$ $2S$ —	21. tetrag Bipyr. — — A^{V} C — — S	22. ditetr. Bipyr. $2L^{II}$ $2L^{II}$ L^{IV} C $2S$ $2S$ S
hexagonal	23. hexag. Pyr. — — λ^{VI} — — —	24. hexag. Trap. $3L^{II}$ $3L^{II}$ L^{VI} — — —	25. dihex. Pyr. — — λ^{VI} $3S$ $3S$ —	26. hexag. Bipyr. — — A^{VI} C — — S	27. dihexag. Bipyr. $3L^{II}$ $3L^{II}$ L^{VI} C $3S$ $3S$ S
regulär	28. tetr. Pent. d. $3L^{II}$ — $4\lambda^{III}$ — — —	29. Pentagonik. $3L^{IV}$ $6L^{II}$ $4L^{III}$ — — —	30. Hexakistetr. $\underbrace{3L^{II} = * L^{IV}}_{3\sigma}$ $- 4\lambda^{III}$ $6S$ —	31. Dyakisdod. $3L^{II}$ — $\underbrace{4A^{III} = 4 * L^{VI}}_{4\sigma}$ C $3S$ —	32. Hexakisoktaeder $3L^{IV}$ $6L^{II}$ $\underbrace{4L^{III} = 4 * L}_{4\sigma}$ $3S$ $6S$

Die Achsen λ sind polar, d. h. weder spiegelbildlich noch deckbar gleich,
» » A » axial, d. h. spiegelbildlich aber nicht deckbar gleich,
» » L » tensoriell, d. h. deckbar gleich.
Enantiomorph sind die Klassen, welche nur L oder λ, aber keine Achsen zweiter Art enthalten.

Würzburg, im März 1921.

XVI. Auszüge.

Besprechungen von **P. Niggli** unter Mitwirkung von **K. Faesy**.

(Fortsetzung.)

Silikate.

I. Allgemeines.

Es sollen zunächst die Resultate einiger Arbeiten allgemeinen Charakters mitgeteilt werden.

a) Konstitution der Silikate.

Obschon uns Untersuchungen über die Struktur der Kristalle Anhaltspunkte über innerkomplexare Bindungsverhältnisse geben, ist es doch notwendig, das Problem der Molekularstruktur vor der Kristallisation auf einem davon mehr oder weniger unabhängigen Weg der Lösung entgegenzuführen. Ein Vergleich wird dann besonders nutzbringend sein, da naturnotwendig zwischen beiden Aufgaben eine enge Beziehung herrscht. Es ist daher zu begrüßen, wenn versucht worden ist, die Silikatchemie der allgemeinen Chemie anzupassen. Bereits P. Niggli (Z. f. anorg. Chem. 98 [1916], S. 278) hat aus seinen Experimentaluntersuchungen über Silikatschmelzgleichgewichte folgern müssen, daß manche Silikate in einer Beziehung zueinander stehen, die durch SiO_2-Anlagerung gekennzeichnet ist.

J. Jakob (Z. f. anorg. Chem. **106** [1919], S. 229—267; Helvetica Chimica Acta vol. III [1920], S. 669—704) hat es unternommen, die Silikate als Koordinationsverbindungen zu beschreiben. Sicherlich ist das Hypothetische, das seinen Strukturformeln anhaftet, in vielen Fällen nicht geringer als bei den alten Formeln. Die ganze Bearbeitung zeigt aber, daß hier eine Auffassung möglich ist, die zum mindesten inbezug auf Eleganz und Übersicht mit allen älteren Darlegungen in Wettstreit treten kann. Eine kurze Darlegung der prinzipiellen Verhältnisse findet sich in des Referenten »Lehrbuch der Mineralogie«, S. 405. Hier seien nur die von Jakob gegebenen Formulierungen mitgeteilt.

I. Silikate mit einfachen Kieselsäureionen.

1. Hexaoxysilikate. Typus $[SiO_6]R_8$.

$\left[SiO_6\right]{Cu \atop H_6}$ = Asperolith, ferner Grundform des Tschermakschen Moleküls

$\left[SiO_6\right]{Al_2 \atop (Mg,\ Fe)}$ und Grundform des Dumortierites $[SiO_6]_3Al_8$.

2. Pentaoxysilikate. Typus $[SiO_5]R_6$.

$[SiO_5]Al_2$ = Andalusit; $\left[Si\begin{matrix}O_5\\F\end{matrix}\right]\begin{matrix}Al_2\\H\end{matrix}$, $\left[Si\begin{matrix}O_4\\F_2\end{matrix}\right]Al_2$ und $\left[SiO_6\right]\begin{matrix}Al_2\\H_2\end{matrix}$ in Topas;

$\left[SiO_5\right]\begin{matrix}Ca\\Ti\end{matrix}$ = Titanit; $\left[SiO_5\right]\begin{matrix}B\\Ca\\H\end{matrix}$ = Datolith; $\left[SiO_5\right]\begin{matrix}Al\\Be\\H\end{matrix}$ = Euklas;

$\left[SiO_5\right]\begin{matrix}Zn_2\\H_2\end{matrix}$ = Hemimorphit; $\left[SiO_5\right]\begin{matrix}Zn\\Ca\\H_2\end{matrix}$ = Klinoedrit; $\left[SiO_5\right]\begin{matrix}Cu\\H_4\end{matrix}$ = Chrysokolla; $\left[SiO_5\right]\begin{matrix}Y_2\\Be_2\\{}_2Fe\end{matrix}$ = Gadolinit; $\left[SiO_5\right]\begin{matrix}Ca_2\\H_2\end{matrix}$ = Hillebrandit;

$\left[Si\begin{matrix}O_4\\F_2\end{matrix}\right]Ca_3$ und $\left[Si\begin{matrix}O_3\\F_2\end{matrix}\right]Ca_2$ = Cuspidin.

3. Tetraoxysilikate. Typus $[SiO_4]R_4$.

$\left[SiO_4\right]\begin{matrix}Cu\\H_2\end{matrix}$ = Dioptas; $\left[SiO_4\right]\begin{matrix}Mn\\H_2\end{matrix}$ = Bementit.

II. Silikate mit komplexen Kieselsäureionen.

1. Monosilicohexaoxysilikate. Typus $[SiO_2 . SiO_6]R_8$.

$\left[SiO_2 . SiO_6\right]\begin{matrix}Mg_3\\H_2 . OH_2\end{matrix}$ = Serpentin; $\left[SiO_2 . SiO_6\right]\begin{matrix}NiMgFe\\H_2 . OH_2\end{matrix}$ = Rewdanskit;

$\left[SiO_2 . SiO_6\right]\begin{matrix}Fe_2^{III}\\H_2 . OH_2\end{matrix}$ = Nontronit; $\left[SiO_2 . SiO_6\right]\begin{matrix}Al_2\\H_2 . OH_2\end{matrix}$ mit $\left[SiO_6\right]\begin{matrix}Al_2\\H_2 . OH_2\end{matrix}$ = Kaolin; $\left[SiO_2 . SiO_6\right]\begin{matrix}Al_2\\H_2OFe\end{matrix}$ = ? Ottrelith;

$\left[SiO_2 . SiO_6\right]\begin{matrix}Be_3\\H_2OBe\end{matrix}$ = Bertrandit.

2. Disilicohexaoxysilikate. Typus $\left[\begin{matrix}SiO_2\\SiO_2\end{matrix}SiO_6\right]R_8$ cis- und trans-Stellung.

$\left[\begin{matrix}SiO_2\\SiO_2\end{matrix}SiO_6\right]\begin{matrix}Mg_2\\H_4\end{matrix} + x$ aqua = Meerschaum; $\left[\begin{matrix}SiO_2\\SiO_2\end{matrix}SiO_6\right]\begin{matrix}Ni_2\\H_4\end{matrix} + x$ aqua = Röttisit; $\left[\begin{matrix}SiO_2\\SiO_2\end{matrix}SiO_6\right]\begin{matrix}Mg_2\\(H_2OMg)_2\end{matrix}$ = Gymnit (Deweylit);

$\left[\begin{matrix}SiO_2\\SiO_2\end{matrix}SiO_6\right]\begin{matrix}Al_2\\H_2OFe\end{matrix}$ = Venasquit.

3. Trisilicohexaoxysilikate. $\left[\begin{matrix}SiO_2\\SiO_2\end{matrix}SiO_6SiO_2\right]R_8 = \left[Si\begin{pmatrix}O & Si & O\\O & & O\end{pmatrix}_3\right]R_8$.

Es sind zwei Spiegelbilder möglich.

$\left[Si\begin{pmatrix}O & Si & O\\O & & O\end{pmatrix}_3\right]Mg_4$ = Enstatit; $\left[Si\begin{pmatrix}O & Si & O\\O & & O\end{pmatrix}_3\right]\begin{matrix}Mg_2\\Ca_2\end{matrix}$ = Diopsid;

$\left[Si\begin{pmatrix}O & Si & O\\O & & O\end{pmatrix}_3\right]\begin{matrix}Al_2\\Na_2\end{matrix}$ = Jadeit; $\left[Si\begin{pmatrix}O & Si & O\\O & & O\end{pmatrix}_3\right]\begin{matrix}Mg_3\\H_2\end{matrix}$ = Talk;

$\left[Si\begin{pmatrix}O & Si & O\\O & & O\end{pmatrix}_3\right]\begin{matrix}Mg_2\\H_4\end{matrix}$ = Genthit; $\left[Si\begin{pmatrix}O & Si & O\\O & & O\end{pmatrix}_3\right]\begin{matrix}Al_2\\H_2\end{matrix}$ = Pyrophyllit;

$\left[Si\left(\begin{matrix}O\\O\end{matrix}Si\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right)_3\right]\begin{matrix}Mg\\(H_2OMg)_3\end{matrix}$ = Aphrodit; $\left[Si\left(\begin{matrix}O\\O\end{matrix}Si\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right)_3\right]\begin{matrix}(H_2OAl)_2\\H_2\end{matrix}$ = Anauxit;

$\left[Si\left(\begin{matrix}O\\O\end{matrix}Si\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right)_3\right]\begin{matrix}Ca_2\\Na_2\\H_2\end{matrix}$ = Pektolith; $\left[Si\left(\begin{matrix}O\\O\end{matrix}Si\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right)_3\right]\begin{matrix}(H_2OCa)_2\\H_3\\K\end{matrix}$ = Apophyllit.

4. Höher silizierte Hexaoxysilikate.

$\left[Si\left(\begin{matrix}O\\O\end{matrix}Si\begin{matrix}O\\O\end{matrix}Si\begin{matrix}O\\O\end{matrix}Si\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right)_3\right]\begin{matrix}(H_2O)_3Al_2\\(H_2O)_4Ca(K_2, Na_2)\end{matrix}$ = Mordenit;

$\left[Si\left(\begin{matrix}O\\O\end{matrix}Si\begin{matrix}O\\O\end{matrix}Si\begin{matrix}O\\O\end{matrix}Si\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right)_3\right]\begin{matrix}(H_2O)_3Al_2\\(H_2O)_2Ca(K_2, Na_2)\end{matrix}$ = Ptilolith;

$\left[Si(SiO_6SiO_2SiO_2)_3\right]\begin{matrix}[H_2OAl]_4\\ [(H_2O)_2Ca]_4\end{matrix}$ = Laubanit;

$\left[Si(SiO_6SiO_2SiO_2)_3\right]\begin{matrix}[H_2OAl]_4\\ [(H_2O)_2Ca]_2\\ [H_2ONa]_4\end{matrix}$ = Gonnardit (nach Groth + 1 H_2O);

$\left[Si(SiO_6SiO_2SiO_2)_3\right]\begin{matrix}[(H_2O)_3Al]_4\\(H_2O)_4Ca\\ [H_2ONa]_2\\H_4\end{matrix}$ = Faujasit.

III. Silikatosalze.

1. Tetraoxysilikatosalze. Typus $\left[Al\left(\begin{matrix}O\\O\end{matrix}Si\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right)_3\right]R_9$.

$\left[Al\left(\begin{matrix}O\\O\end{matrix}Si\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right)_3\right]\begin{matrix}Al_2\\Na_3\end{matrix}$ = Nephelin; $\left[Al\left(\begin{matrix}O\\O\end{matrix}Si\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right)_3\right]\begin{matrix}Al_2\\Na_3\\NaCl\end{matrix}$ = Sodalith;

$\left[Al\left(\begin{matrix}O\\O\end{matrix}Si\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right)_3\right]\begin{matrix}Al_2\\Na_3\\Na_2SO_4\end{matrix}$ = Nosean; $\left[Al\left(\begin{matrix}O\\O\end{matrix}Si\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right)_3\right]\begin{matrix}Al_3\\Na_3\\CaSO_4\end{matrix}$ = Hauyn;

$\left[Be\left(\begin{matrix}O\\O\end{matrix}Si\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right)_3\right]\begin{matrix}Mn_4\\Fe\\FeS\end{matrix}$ = Helvin; $\left[Be\left(\begin{matrix}O\\O\end{matrix}Si\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right)_3\right]\begin{matrix}Mn\\Fe_4\\ZnS\end{matrix}$ = Danalith;

$\left[Al\left(\begin{matrix}O\\O\end{matrix}Si\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right)_3\right]\begin{matrix}Al_2\\K\\H_2\end{matrix}$ = Muscovit; $\left[Al\left(\begin{matrix}O\\O\end{matrix}Si\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right)_3\right]\begin{matrix}Al_2\\Na\\H_2\end{matrix}$ = Paragonit;

ferner Ultramarine $\left[Ca\begin{matrix}(SiO_4)_2\\CO_3\end{matrix}\right]Ca_4$ = Spurrit; $\left[B\left(\begin{matrix}O\\OSiO\\O\end{matrix}\right)_4\right]\begin{matrix}Al_2\\Ca_3\\H\end{matrix}$ bzw.

$\left[B\left(\begin{matrix}O\\OSiO\\O\end{matrix}\right)_4\right]_2\begin{matrix}Al_4\\(Ca, Fe, Mn)_7\end{matrix}$ = Axinit; $\left[Al\left(\begin{matrix}O\\O\end{matrix}Si\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right)_3\right]\begin{matrix}Al\\Ca_2\\H_2\end{matrix}$ = Prehnit;

$\left[Al\left(\begin{matrix}O\\O\end{matrix}Si\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right)_3\right]\begin{matrix}Al\\Na_2\\H_4\end{matrix}$ = Natrolith; $\left[Al\left(\begin{matrix}O\\O\end{matrix}Si\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right)_3\right]\begin{matrix}Al\\H_2OCa\\H_4\end{matrix}$ = Skolezit;

2. Pentaoxysilikatosalze.

$[Al(SiO_5)_3]Al_5$ = ? Sillimanit.

Disthen wird angesehen als $\left[Si\left(\begin{matrix}O\\O\end{matrix}Si\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right)_3\right](AlO)_8$.

3. Hexaoxysilikatosalze.

Vielleicht Dumortierit als $\left[Al(SiO_6)_3\right]\begin{matrix}Al_7\\B^{O}_{OH}\end{matrix}$

4. Trisilicotetraoxysilikatosalze. Typus $[Al(SiO_4SiO_2)_3]R_9$.

$\left[Al(SiO_4SiO_2)_3\right]\begin{matrix}Al_2\\K_3\end{matrix}$ = Leucit; $\left[Al(SiO_4SiO_2)_3\right]\begin{matrix}Al_2\\(H_2O\,.\,Na)_3\end{matrix}$ = Analcim;

$\left[Al(SiO_4SiO_2)_3\right]_2\begin{matrix}Al_4\\[(H_2O)_4Ca]_3\end{matrix}$ = Laumontit. Vielleicht auch

$\left[Al(SiO_4SiO_2)_3\right]\begin{matrix}Al\\Be_3\end{matrix}$ = Beryll und $\left[Al(SiO_4SiO_2)_3\right]\begin{matrix}Al_2\\H_3\end{matrix}$ = Agalmatolith;

$\left[Al(SiO_4SiO_2)_3\right]\begin{matrix}Al\\Na_4\\H_2\end{matrix}$ = Ussingit; $\left[Al(SiO_4SiO_2)_3\right]\begin{matrix}H_2O\,Al\\H_2O\\H_2OCa\\H_4\end{matrix}$ = Heulandit.

5. Hexasilicotetraoxysilikatosalze. Typus $[Al(SiO_4SiO_2SiO_2)_3]R_9$.

$\left[Al(SiO_4SiO_2SiO_2)_3\right]\begin{matrix}Al_2\\K_3\end{matrix}$ = Orthoklas; $\left[Al(SiO_4SiO_2SiO_2)_3\right]\begin{matrix}Al_2\\Na_3\end{matrix}$ = Albit;

$\left[Al(SiO_4SiO_2SiO_2)_3\right]\begin{matrix}Al_2\\Na_3\\NaCl\end{matrix}$ = Marialith; $\left[Be(SiO_4SiO_2SiO_2)_3\right]\begin{matrix}Be_2\\Na_3\\H_3\end{matrix}$

= Eudidymit.

6. Trisilicopentaoxysilikatosalze.

$\left[Pb(SiO_5SiO_2)_3\right]\begin{matrix}Pb_5\\Ca_3\\CaCl_2\end{matrix}$ = Nasonit; $\left[Pb(SiO_5SiO_2)_3\right]\begin{matrix}Pb_5\\Ca_3\\Ca(OH)_2\end{matrix}$

= Ganomalith.

7. Hexasilicopentaoxysilikatosalze.

$\left[Al(SiO_5SiO_2SiO_2)_3\right]\begin{matrix}Al_3\\Cs_4\\H_2\end{matrix}$ = Pollux.

8. Trisilicohexaoxysilikatosalze.

$[Mg(SiO_6SiO_2)_3](Mg, Fe)_{11}$ = Olivin;

$\left[Al(SiO_6SiO_2)_3\right]\begin{matrix}Al_6\\Ca_3\\Ca(OH)_2\end{matrix}$ = Zoisit; $\left[Al(SiO_6SiO_2)_3\right]\begin{matrix}Al_5\\(Ca,Fe)_3\\Fe(OH)_2\end{matrix}$ = Epidot;

$\left[Al(SiO_6SiO_2)_3\right]\begin{matrix}(Al, Ce)_5\\(Ca, Fe)_3\\Fe(OH)_2\end{matrix}$ = Orthit; $\left[Al(SiO_6SiO_2)_3\right]\begin{matrix}Al_5\\Li_6\end{matrix}$ = Eukryptit;

Fraglich ist die Zuordnung der Amphibolgruppe mit $[Mg(SiO_6SiO_2SiO_2SiO_2)_3]Mg_{11}$ als Prototyp.

IV. Koordinationsverbindungen höchster Ordnung.

Schema des Turmalins $4\left[Al\left(\begin{matrix}O\\O\end{matrix}Si\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right)_3\right]R_9 + 1\left[Al\left(\begin{matrix}OBO\\O\\OBO\end{matrix}\right)_3\right]Al_3$;

R_9 mannigfach variabel, an Stelle von $O = F_2$.

Bei der Besprechung der Hydrolysenprozesse finden sich außerdem noch folgende Formeln angegeben:

$\left[SiO_6\right]\begin{matrix}Al_2\\H_2OMg\\Mg(OH)_2\end{matrix}$ = Amesit; $\left[SiO_2SiO_6\right]\begin{matrix}Al_2\\H_2OMg\\Mg(OH)_2\end{matrix}$ = Strigovit;

$\left[SiO_2SiO_6\right]\begin{matrix}Ni\\H_2\,.\,OH_2\end{matrix}$ = Rewdanskit; $\left[SiO_2SiO_6\right]\begin{matrix}Mg_2\\H_2OMg\\H_2\,.\,OH_2\end{matrix}$ = Pseudodeweylit;

$\left[Al\left(\begin{matrix}O\\O\end{matrix}Si\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right)_3\right]\begin{matrix}Al\\H_2OBa\\H_4\end{matrix}$ = Edingstonit; $\left[Ca\begin{matrix}(SiO_4)_2\\Si\,O_2\\F_2\end{matrix}\right]\begin{matrix}Ca_2\\H_2OCa\\H_2\end{matrix}$ = Zeophyllit.

b) Systematische Schmelzuntersuchungen.

Vom »Geophysical Laboratory« der »Carnegie Institution« ist das quaternäre System $CaO - MgO - Al_2O_3 - SiO_2$ in systematischer Weise in Bearbeitung genommen worden.

Es sind darüber folgende Publikationen erschienen:

it. S 1. E. T. Allen, W. P. White, F. E. Wright, On Wollastonite and Pseudo-Wollastonite. Am. Journ. of Science XXI (1906), S. 89—108.

lit. S 2. E. T. Allen, F. E. Wright, J. K. Clement, Minerals of the composition $MgSiO_3$. Am. Journ. of Science XXII (1906), S. 385—438.

lit. S 3. F. E. Wright, Über Enstatit und Klinoenstatit. Diese Zeitschrift, Bd. **46** (1909), S. 599—600.

lit. S 4. E. S. Shepherd, G. A. Rankin, Vorläufiger Bericht über das ternäre System $CaO - Al_2O_3 - SiO_2$. Z. f. anorg. Chemie **71** (1911), S. 22—64.

lit. S 5. E. S. Shepherd, G. A. Rankin, Die binären Systeme von Tonerde mit Kieselsäure, Kalk und Magnesia. Z. f. anorg. Chemie **68** (1910), S. 370—420.

lit. S 6. G. A. Rankin, Das ternäre System Kalziumoxyd — Aluminiumoxyd — Silizium — 2oxyd. Z. f. anorg. Chemie **92** (1915), S. 213—296; **93** (1915), 327—328.

lit. S 7. G. A. Rankin, Portland cement. Journ. of the Franklin Institution 1916, S. 747—784.

lit. S 8. G. A. Rankin, H. E. Merwin, The ternary System $CaO - Al_2O_3 - MgO$. Journ. Amer. Chem. Soc., vol. XXXVIII (1916), S. 568—588.

lit. S 9. C. N. Fenner, Die Stabilitätsbeziehungen der Kieselsäuremineralien. Z. f. anorg. Chemie **85** (1914), S. 133—197.

lit. S 10. J. B. Ferguson, H. E. Merwin, The Melting Points of Cristobalite and Tridymite. Am. Journ. of Science **46** (1918), S. 417 ff.

lit. S 11. C. N. Fenner, The Relations between Tridymite and Cristobalite. Trans. Soc. Glass. Techn. **8** (1919), S. 116—125.

lit. S 12. N. L. Bowen, Die Schmelzerscheinungen bei den Plagioklas-Feldspaten. Z. f. anorg. Chemie **82** (1913), S. 283—307.

lit. S 13. N. L. Bowen, The binary System $Na_2Al_2Si_2O_8 - CaAl_2Si_2O_8$. Am. Journ. of Science XXXIV (1912), S. 551—573.

lit. S 14. N. L. Bowen, The later stages of the evolution of the igneous rocks. Journ. of Geology, Suppl., vol. **23** (1915), S. 1—91.

lit. S 15. N. L. Bowen, Das ternäre System Diopsid — Forsterit — SiO_2. Z. f. anorg. Chemie **90** (1914), S. 1—66.

lit. S 16. N. L. Bowen, Das ternäre System Diopsid—Anorthit—Albit. Z. f. anorg. Chemie **94** (1916) S. 23—50.

lit. S 17. N. L. Bowen, Crystallization-Differentiation in igneous magmas. Journ. of Geology, vol. XXVII (1919), S. 393—430.

lit. S 18. O. Andersen, N. L. Bowen, Das binäre System $MgO-SiO_2$. Z. f. anorg. Chemie 87 (1914), S. 283—299.

lit. S 19. O. Andersen, Das System Anorthit — Forsterit — SiO_2. N. Jahrb. f. Min. B-B XL (1916), S. 701—758.

lit. S 20. J. B. Ferguson, H. E. Merwin, The ternary System $CaO-MgO-SiO_2$. Am. Journ. of Science XLVIII (1919), S. 81—123.

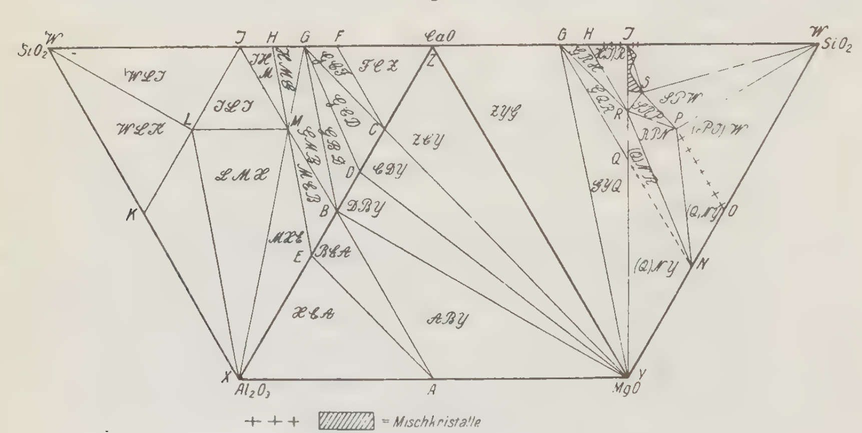
lit. S 21. J. B. Ferguson, H. E. Merwin, Wollastonite and related solid solutions in the ternary system $CaO-MgO-SiO_2$. Am. Journ. of Science XLVIII (1919), S. 165—189.

lit. S 22. J. B. Ferguson, A. F. Buddington, The binary system Åkermanite-Gehlenite. Am. Journ. of Science, vol. L (1920), S. 131—140.

Um für spätere ausführlichere Referate neu erscheinender Arbeiten die nötige Grundlage zu haben, seien hier die Verhältnisse für die Endkristallisationen aus dem Schmelzfluß zusammengestellt. Bekanntlich zerfallen ternäre Systeme in Dreiphasenfelder, quaternäre in Vierphasenfelder. Die Darstellung gibt uns eine Übersicht über die aus trockenen Schmelzflüssen entstehenden Kristallarten und ihre möglichen paragenetischen Kombinationen.

Von den 4 ternären Randsystemen des quaternären Systems $CaO-MgO-Al_2O_3-SiO_2$ sind bis jetzt 3 vollständig untersucht worden. Die Fig. 1 gibt die Enddreiphasendreiecke für Molprozente an.

Fig. 1.



Die Punkte entsprechen folgenden Kristallarten, über deren Eigenschaften die Spezialauszüge Auskunft geben:

X = Korund = Al_2O_3; Y = Periklas = MgO; Z = CaO; W = Cristobalit oder Tridymit = SiO_2; A = Spinell = $MgO \cdot Al_2O_3$; B = $CaO \cdot Al_2O_3$; $C = 3\,CaO \cdot Al_2O_3$; $D = 5\,CaO \cdot 3\,Al_2O_3$; $E = 3\,CaO \cdot 5\,Al_2O_3$; $F = 3\,CaO \cdot SiO_2$; $G = 2\,CaO \cdot SiO_2$ als α-, β-, β'- und γ-Modifikation; $H = 3\,CaO \cdot 2\,SiO_2$; $J = CaO \cdot SiO_2$ als Wollastonit und Pseudowollastonit, vermag in beiden Modifikationen mit anderen Verbindungen Mischkristalle zu bilden; $K = Al_2O_3 \cdot SiO_2$ = Sillimanit; L = Anorthit = $CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 2\,SiO_2$; M = Gehlenit = $2\,CaO \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2$; N = Forsterit = $2\,MgO \cdot SiO_2$; O = Klinoenstatit = $MgO \cdot SiO_2$; Mischkristalle mit P = Diopsid = $CaO \cdot MgO \cdot 2\,SiO_2$; Q = Monticellit = CaO

$. MgO . SiO_2$, begrenzte Mischkristallreihe mit N; R = Åkermanit = $2 CaO . MgO . 2 SiO_2$ (teils auch in Mischkristallen von Wollastonit oder Pseudowollastonit); $S = 5 CaO . 2 MgO . 6 SiO_2$ und Mischkristalle.

Außerdem wurden bei den Versuchen die Kristallarten $3 CaO . Al_2O_3 . SiO_2$ und zweite Modifikationen von Al_2O_3 und $3 CaO . 5 Al_2O_3$ und $MgO . SiO_2$ konstatiert. Die zusammenfassenden Arbeiten über diese 3 Randsysteme liegen in lit. S 6, 8, 20 (S. 339) vor.

Aus dem quaternären Teil sind folgende Gebiete herausgegriffen und untersucht worden:

1. Das sich binär verhaltende System Anorthit—Diopsid (L—P) gleichzeitig mit Albit in lit. S 16 (S. 339). Einzige Kristallisationsprodukte sind Anorthit (Plagioklas)—Diopsid.

2. Das zum größten Teil sich ternär verhaltende System SiO_2—Forsterit—Anorthit (S—L—N). Nach lit. S 19 (S. 340) treten im wirklich ternären Teil keine neuen Kristallarten auf. Zwischen L und N ist das System z. T. nicht ternär, Spinell kristallisiert aus.

3. Das binär sich verhaltende System Åkermanit (R) — Gehlenit (M). Vollständige Mischkristallreihe mit Minimum ist nach lit. S 22 (S. 340) vorhanden.

c) Systematische Untersuchungen über hydrothermale Silikatbildung.

Seit der Bibliographie der hydrothermalen Silikatbildung (P. Niggli und G. W. Morey, Z. f. anorg. Chemie **83** [1913], S. 369—416) sind folgende einschlägige allgemeine Arbeiten erschienen:

lit. H 1. P. Niggli, Einige vorläufige hydrothermale Synthesen. Z. f. anorg. Chemie **84** (1914), S. 31—55.

lit. H 2. M. Schlaepfer, Beiträge zur Kenntnis der hydrothermalen Silikate. Viertelj. Naturf. Ges. Zürich **59** (1914), S. 43—94.

lit. H 3. M. Schlaepfer und P. Niggli, Neue Beiträge zur hydrothermalen Silikatbildung. Z. f. anorg. Chemie **87** (1914), S. 52—80.

lit. H 4. Hans Schneiderhöhn, Über die Umbildung von Tonerdesilikaten unter dem Einfluß von Salzlösungen bei Temperaturen bis 200°. N. Jahrb. f. Min., B.B. XL (1915), S. 163—228.

lit. H 5. George W. Morey, Neue kristallisierte Silikate von Kalium und Natrium. Z. f. anorg. Chemie **86** (1914), S. 305—324.

lit. H 6. George W. Morey, The Ternary System HO_2—K_2SiO_3—SiO_2. Journ. of the Am. Chem. Soc., vol. XXXIX (1917), S. 1173—1229.

lit. H 7. Wolf J. Müller und J. Koenigsberger, Über hydrothermale Mineralbildung. Z. f. anorg. u. allgem. Chemie **104** (1918), S. 1—26.

lit. H 8. J. Koenigsberger und W. J. Müller, Beschreibung einiger synthetischer Silikatmineralien und synthetischer Versuche nebst Folgerungen für die natürlichen Vorkommen. N. Jahrb. f. Min., B.B. XLIV (1920), S. 402—459.

lit. H 9. Emil Baur, Bildung der Feldspate aus wässerigen Lösungen bei hohem Druck. Handb. d. Mineralchemie, Bd. II, S. 556—567.

Zum Vergleich:

lit. H 10. Emil Baur, Über hydrothermale Silikate. Z. f. anorg. Chemie **72** (1911), S. 119—161.

Nur das System H_2O—K_2SiO_3—SiO_2 (George W. Morey) konnte von Temperaturen von über 1000° bis hinunter zu 200° vollständig untersucht werden. Die auftretenden festen Phasen sind K_2SiO_3, $K_2Si_2O_5$, SiO_2, $K_2SiO_3 . \frac{1}{2} H_2O$, $K_2SiO_3 . H_2O$, $K_2Si_2O_5 . H_2O$, $KHSi_2O_5$. Ihre Beschreibung

erfolgt im speziellen Teil. Fig. 2 zeigt die Grenzkurven bis hinunter zu 200° sowie die Sättigungsfelder. Fig. 3 gibt die polybarischen Isothermen an und

Fig. 2.

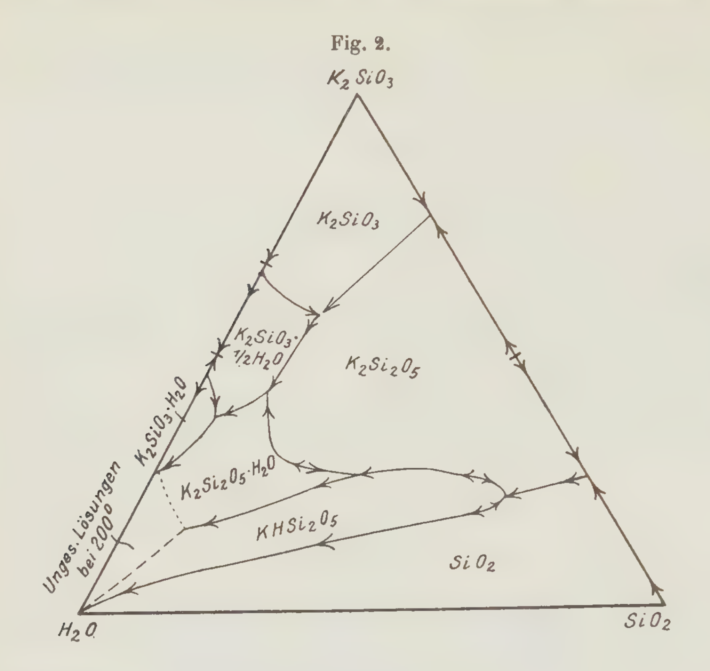
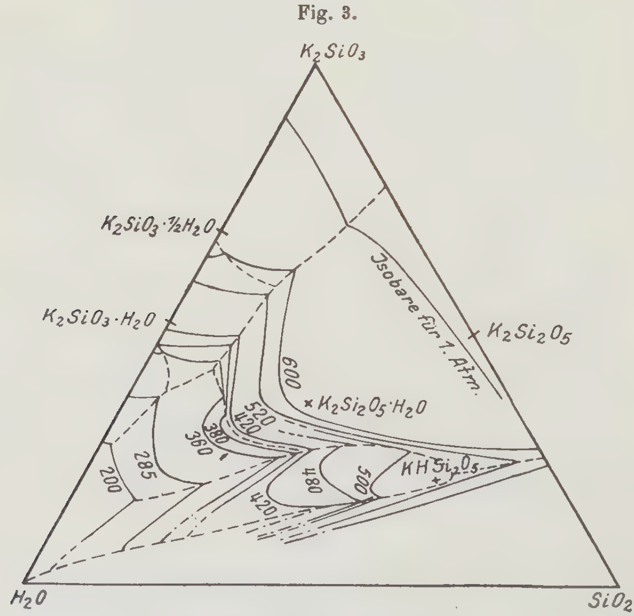


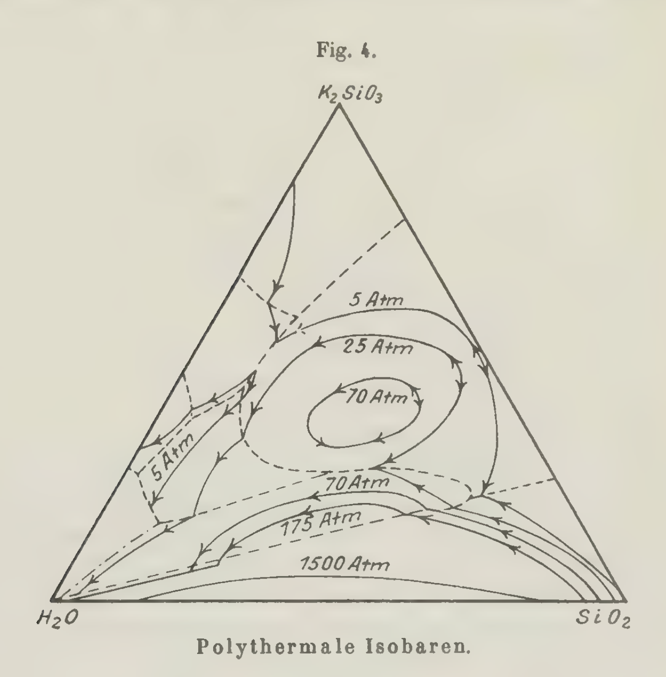
Fig. 3.



Polybarische Isothermen.
Die Zahlen bedeuten die Temperaturen der Isothermen.

Fig. 4 die polythermalen Isobaren. Inbezug auf alle Einzelheiten der sorgfältig ausgeführten Untersuchung muß auf die ja leicht zugängliche Originalarbeit verwiesen werden. Die Hauptbestimmungsmethode war die hydrothermale Abschreckmethode. Sie führt nur in diesem System zu brauchbaren Resultaten. Deshalb sind auch alle anderen nun zu erwähnenden Versuche von rein qualitativem Charakter. Sie geben darüber Auskunft, was für kristallisierte Phasen beim Erhitzen amorpher Substanzen in Autoklaven bei Gegenwart von Wasser neugebildet werden können. Immerhin ist das System $K_2O-Al_2O_3-SiO_2-H_2O$ bei Temperaturen zwischen 400° und 500°, z. T. auch bei niedrigeren Temperaturen, nun ziemlich vollständig untersucht worden. Die Ergebnisse (statistisch verwertet) geben uns mannigfache Anhaltspunkte über Mineralbildungen in Klüften und Drusen und über die Gesteinsmetamorphose. Die Beschreibung der erhaltenen Kristallarten folgt im speziellen Teil. Um eine Übersicht zu geben sind

Fig. 4.



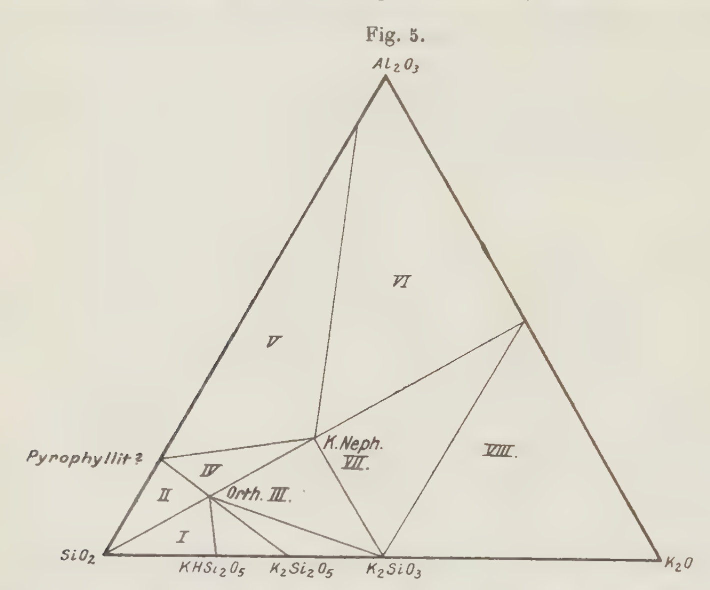
Polythermale Isobaren.

die Versuche lit. H 1, 2, 3, 7, 8, 10 in einer Tabelle zusammengestellt worden, soweit sie zu Kristallbildungen führten[1]). Der Kaliumfaujasit von Baur ist als Hieratit (lit. 3, S. 55) anzuführen, das K-Nephelinhydrat als Kalinephelin (lit. 3, S. 56). Hieratit entsteht natürlich nur bei Anwesenheit von Fluor. Um die Tabelle zweckmäßig zu gestalten, ist das Konzentrationsdreieck $K_2O-Al_2O_3-SiO_2$ in Felder eingeteilt worden. Man erkennt folgendes (s. Fig. 5):

1) Variabel war die H_2O-Menge, also auch der Druck. In den meisten Fällen war aber relativ viel Bodenkörpermasse vorhanden. In diesem Falle scheint die Variation in der Menge des H_2O von wenig Bedeutung zu sein. Daß sonst dies nicht zutrifft, zeigt die Arbeit von Morey. Für unsere Zwecke genügt eine Zusammenstellung ohne Berücksichtigung von H_2O. Alles nähere ist in den Originalarbeiten einzusehen.

Quarz tritt im wesentlichen nur in Feld I und II auf und zwar gegen den Orthoklaspunkt hin zusammen mit Orthoklas. Orthoklas wurde hauptsächlich bei Zusammensetzungen, die Feld IV und III angehören, konstatiert, seltener im Grenzgebiet von Feld V und VII. In Feld III ist die Kombination Orthoklas, Kalinephelin häufig (dazu etwa ein pektolithähnliches Mineral). Auch in Feld IV wurde diese Kombination wahrgenommen, hie und da entstand eine dem Pyrophyllit verwandte Kristallart. Sie ist häufiger im Feld V, besonders in Begleitung

Fig. 5.



von Kalinephelin. Sonst kristallisierten in Feld V noch ein wohl wasserhaltiges *Al*-Silikat und eine zunyitähnliche Substanz aus (s. spezieller Teil). In Feld VI ist neben Kalinephelin Korund recht häufig; seltener sind packartige Aggregate einer unbekannten Substanz und monokline Nadeln von ebenfalls unbekannter Zusammensetzung. Kalinephelin wurde überhaupt am meisten erhalten; nur wenn $SiO_2 > 72$ Molprozent ist, bleibt er ständig aus (Feld I, II).

Hydrothermale Versuche im System $K_2O—Al_2O_3—SiO_2—H_2O$.

lit. H (S. 341)	Molprozente			Kristallisationsprodukte Temperatur lit. H 1 = um 450°, lit. H 2—3 = etwa 470°, lit. H 10 = etwa 450°	Bemerkungen
	SiO_2	Al_2O_3	K_2O		
				Feld I	
lit. H 2—3	100	—	—	Quarz oder Tridymit	Zeolithe, etwas Leucit bei tieferen Temperaturen (lit. H 7)
lit. H 2—3	95,8	—	4,2	Quarz (wenn *F*-haltig + Hieratit)	
lit. H 2—3	95	—	5	Quarz » » + »	
lit. H 2—3	90	—	10	Quarz » » + »	
lit. H 2—3	85	—	15	Quarz	
lit. H 2—3	80	10	10	Quarz, Orthoklas (± Hieratit)	
lit. H 10	80	8	12	Quarz + Hieratit) bei Baur Faujasit genannt)	
lit. H 7	81,3	4,2	14,5	(420°-430°)Quarz,Orthoklas,Leucit,Glimmerzeolith	

Hydrothermale Versuche im System $K_2O—Al_2O_3—SiO_2—H_2O$ (Fortsetzung).

lit. H (S. 341)	Molprozente			Kristallisationsprodukte Temperatur lit. H 1 = um 450°, lit. H 2—3 = etwa 470°, lit. H 10 = etwa 450°	Bemerkungen
	SiO_2	Al_2O_3	KO_2		
				Feld III	
lit. H 10	74	12	14	Orthoklas, Opal (Grenze zu Feld I)	Bei tieferen Temperaturen zeolithische Substanzen
lit. H 2—3	70	10	20	Orthoklas	
lit. H 10	70	13	17	Orthoklas (+ Hieratit)	
lit. H 2—3	68	12	20	Kalinephelin	
lit. H 10	66	6	28	Orthoklas (+ Calcit)	
lit. H 10	63	16	21	Orthoklas (+ Hieratit)	
lit. H 2—3	61	15	24	Kalinephelin	
lit. H 2—3	60	20	20	Kalinephelin od. Orthoklas, Pyrophyllit (+ Hieratit)	
lit. H 1	59	16	25	Orthoklas, Kalinephelin	
lit. H 2—3	57	19	24	Kalinephelin	
lit. H 10	57	18	25	Kalinephelin, Orthoklas, Pektolith	
lit. H 2—3	50	20	30	Kalinephelin, Orthoklas	
lit. H 2—3	50	10	40	Kalinephelin	
lit. H 10	51	14	35	Kalinephelin, Orthoklas (+ Calcit)	
lit. H 7	68	16	16	(410°) Kalinephelin, Orthoklas, Leucit	
lit. H 7	62	17	21	(430°) Kalinephelin, Orthoklas, Leucit	
lit. H 7	69,4	4,6	26	(330°) Kalinephelin, Leucit, Zeolithe	
lit. H 7	66,5	4,5	29	(340°) Kalinephelin, Leucit, Zeolithe ± Pyrophyllit	
				Feld IV	
lit. H 2—3	71	15	14	Kalinephelin	Mehr Leucit bei tieferen Temperaturen, auch Zeolithe
lit. H 2—3	70	20	10	Orthoklas (? Opal)	
lit. H 7	69	19	12	(440°) Orthoklas, Kalinephelin, Leucit, Pektolith	
lit. H 7	67	18	15	(360°) Kalinephelin, Orthoklas ± Pektolith	
lit. H 2—3	66	22	12	Kalinephelin	
lit. H 2—3	64	20	16	Kalinephelin	
lit. H 10	63	21	16	Orthoklas, Pyrophyllit	
lit. H 2—3	62	21	17	Kalinephelin	
lit. H 2—3	62	23	15	Kalinephelin	
lit. H 2—3	60	20	20	Kalinephelin oder Orthoklas, Pyrophyllit	
				Feld V	
lit. H 2—3	60	40	—	*Al*-Silikat + Zunyit	
lit. H 2—3	60	30	10	Orthoklas, Pyrophyllit	
lit. H 10	53	28	19	Orthoklas, Pyrophyllit (+ Hieratit)	
lit. H 10	53	34	13	Andalusit, Pyrophyllit	
lit. H 2—3	53	33	14	Kalinephelin + vereinzelt Orthoklas	
lit. H 1	52	26	22	Kalinephelin, Orthoklas	
lit. H 2—3	51	35	14	Kalinephelin	
lit. H 2—3	50	40	10	Kalinephelin, Pyrophyllit, *Al*-Silikate	
lit. H 10	50	33	17	Pyrophyllit (+ Hieratit)	
lit. H 2—3	50	50	—	*Al*-Silikat + Zunyit	
lit. H 10	49	30	21	Kalinephelin, Pyrophyllit (+ Hieratit)	
lit. H 10	46	34	20	Pyrophyllit	
lit. H 2—3	44	42	14	Kalinephelin, Pyrophyllit	

Hydrothermale Versuche im System $K_2O-Al_2O_3-SiO_2-H_2O$ (Fortsetzung).

lit. H. (S. 341)	Molprozente			Kristallisationsprodukte Temperatur lit. H 1 = um 450° lit. H 2—3 = etwa 470°, lit. H 10 = etwa 450°	Bemerkungen
	SiO_2	Al_2O_2	KO_3		
				Feld V (Fortsetzung)	
lit. H 2—3	40	60	—	*Al*-Silikat + Zunyit	
lit. H 2—3	40	50	10	Pyrophyllit	
lit. H 2—3	30	60	10	Pyrophyllit	
lit. H 2—3	30	70	—	*Al*-Silikat + Zunyit	
lit. H 2—3	20	80	—	*Al*-Silikat	
lit. H 2—3	10	90	—	*Al*-Silikat	
				Feld VI und Grenzregion zu Feld V	
lit. H 2—3	45,5	31,5	23	Kalinephelin	
lit. H 2—3	43	35	22	Kalinephelin, Pyrophyllit	
lit. H 2—3	41,5	35,5	23	(535°) Korund	
lit. H 2—3	41	40	19	Korund, Kalinephelin, Pyrophyllit	
lit. H 2—3	41	36	23	Korund	
lit. H 10	41	35	24	Muskowit, Pyrophyllit (+ Hieratit)	
lit. H 2—3	40	41	19	Korund, Kalinephelin	
lit. H 2—3	40	30	30	Kalinephelin	
lit. H 2—3	40	40	20	Kalinephelin	
lit. H 2—3	39,5	39,5	21	Korund	
lit. H 2—3	37,5	44,5	18	Korund, Kalinephelin	
lit. H 2—3	37	43	20	Korund (Kalinephelin + Orthoklas)	
lit. H 10	37	35	28	Kalinephelin (+ Hieratit)	
lit. H 2—3	30	50	20	Kalinephelin, packartige Aggregate	
lit. H 2—3	20	50	30	Kalinephelin, packartige Aggregate	
lit. H 2—3	20	60	20	Kalinephelin, *Al*-Silikat	
lit. H 2—3	20	70	10	Kalinephelin, *Al*-Silikat	
lit. H 2—3	10	70	20	Korund	
lit. H 2—3	—	70	30	Korund	
lit. H 2—3	—	80	20	Korund	
lit. H 2—3	—	90	10	Korund	
lit. H 2—3	—	100	—	Korund	
				Feld VII	
lit. H 10	49	21	30	Kalinephelin, Orthoklas, Hieratit (an Grenze gegen Feld III)	

Sonst in zahlreichen Versuchen in Feld VII nur Kalinephelin (± ev. Pektolith).

Unvollständiger sind die Versuche in den anderen Systemen.

Niggli (lit. H 1, S. 341) studierte den Einfluß eines Zusatzes von Fe_2O_3. Es entstand bei höherem Kieselsäuregehalt Kali-Ägirin, sonst Hämatit (siehe spezieller Teil). Der Orthoklas schien eisenfrei zu sein.

Schlaepfer führte neue Versuche im System $SiO_2-Al_2O_3-K_2O-CaO-H_2O$ aus. Er erhielt (die Beschreibung erfolgt im speziellen Teil) wenig kristallisierte Produkte, nämlich: Kristalle die dem Okenit $CaSi_2O_5 . 2\,H_2O$

nahe stehen, ein fragliches Kalziumaluminat, feine unbestimmbare Nädelchen mit $\underline{n}$ um 1,62, Calcit in Rhomboedern.

Bei Zusatz von $CaCl_2$, $FeCl_3$ erhielt dieser Autor (lit. H 2—3, S. 341) schon im alkalifreien System $CaO - SiO_2 - Al_2O_3 - H_2O$ Kalksilikate. Es sind die folgenden: Anorthit $= CaO . Al_2O_3 . 2\,SiO_2$, Silikate von Ca, nicht mit Mineralien zu identifizieren, eine skapolithähnliche tetragonale Kristallart, Hillebrandit $Ca_2SiO_4 . H_2O$, nadelförmige rhombische Kristalle mit $\underline{n} \sim 1{,}67$, stäbchenförmige Kristalle mit $\underline{n} \sim 1{,}52$, ein fragliches Kalziumoxychlorid.

Bei Einführung von Eisenoxyd oder *Fe*-Draht (Blumendraht) bildeten sich: ein hedenbergitähnlicher Augit, ein babingtonitähnliches Mineral, Eisenkalkolivin, Fayalit, Magnetit, rhombische Kristalle eines unbekannten Eisenoxydes, kubische Kristalle eines Ferrisilikates mit $\underline{n} = 1{,}76$ (vielleicht Granat).

Königsberger und Müller (lit. H 8) stellten außer Analcim, Leucit, Nephelin, Kalifeldspat, Quarz, Calcit mehrere Zeolithe her, die sie gut untersuchen konnten. Die Angaben finden sich im speziellen Teil.

Königsberger und Müller studierten den Einfluß von CO_2 auf die Neubildungen. Sie arbeiteten auch mit gemischten Alkalisystemen (K_2O und Na_2O).

Baur hatte Albit (oder Albit-Oligoklas) bei Temperaturen von etwa 450° an Stelle des Orthoklases im System $Na_2O - Al_2O_3 - SiO_2 - H_2O$ erhalten, Analcim an Stelle des Kalinephelins. Königsberger und Müller arbeiteten bei tieferen Temperaturen (Na meist als Na_2CO_3, seltener z. T. als $NaCl$ oder $Na(OH)$). Sie konstatierten: Na-K-Nephelin, Analcim (300°), Na-K-Nephelin, Orthoklas, $\pm$ pektolithähnlichen Zeolithen (360°—365°), ferner bei 340°—240° mannigfache zeolithische Substanzen, neben $\pm$ Leucit und Nephelin. Auch Zusätze von $CaCO_3$ wurden angewandt, ohne daß Kalknatronplagioklase entstanden. Im Gegenteil, Labrador mit Alkalikarbonatlösung wurde partiell zersetzt und zwar bei 400° unter Neubildung von Zeolith, Kalinephelin, Orthoklas, Pektolith und Leucit, bei 340° unter Bildung von Zeolith, Calcit und Pektolith, bei 330° und Zusatz von Alkalihydroxyden entstand auch Nephelin.

Einige der wichtigsten Schlußfolgerungen aus diesen Arbeiten seien zusammengefaßt: Orthoklas (auch als Filterrohrprodukt) kann oberhalb $340° \pm 20°$ bei entsprechender Zusammensetzung (siehe Fig. 5 und Tabelle III) leicht hydrothermal dargestellt werden. Albit wurde in Versuchen oberhalb 430° erhalten. Nur einmal entstand in gemischten Systemen von K_2O und Na_2O Anorthoklas. Es scheint, als ob bei diesen Temperaturen bereits die beiden Alkalifeldspatmoleküle nicht mehr mischbar seien. Ebensowenig entstanden stark eisenhaltige Feldspäte bei Zusatz von Fe_2O_3. Viel CO_2 scheint die Auskristallisation des Orthoklases aus den Lösungen (Filterrohrprodukt) zu hemmen, geringe Mengen begünstigen sie. Quarz ist bei SiO_2-Reichtum in großem Temperaturintervall dargestellt worden. Tridymit tritt selten an seine Stelle und nur wenn Alkalikarbonate fehlen, oder etwas F zugegen ist. Nephelin wurde bei nicht zu großem SiO_2-Gehalt häufig erhalten, nie aber als Ausscheidungsprodukt beim Abkühlen (Filterrohrprodukt). Leucit kristallisiert in wässerigen Lösungen noch nicht bei 180°, aber schon bei 260°. Über 360° nimmt seine Menge (wohl zugunsten von Orthoklas und Kalinephelin) stark ab, oberhalb 450° scheint Leucit zu fehlen. Bei Gegenwart überschüssiger freier Kohlensäure wird Leucit stark zurückgedrängt, ebenso Kalinephelin. Die Entstehung typischer Zeolithe setzt bei Abwesenheit freier CO_2 schon bei 100° ein und reicht unter Umständen bis 400°, doch sind diese Substanzen mit Ausnahme von Analcim schon von 310° an von untergeordneter Bedeutung. Fast immer entstanden mit natür-

lichen Zeolithen nicht zu identifizierende Substanzen. Die Zeolithgruppe ist sehr groß, und ein bestimmtes Glied scheint nur in engbegrenztem Konzentrationsfeld sich bilden zu können. Die Bildung von Korund bei 450°—500° ist bei Al_2O_3-Überschuß über $K_2Al_2O_4$ recht häufig, doch entstehen auch wasserhaltige Alumosilikate. Im übrigen lassen sich zurzeit wohl kaum gut begründete allgemeine Folgerungen bezüglich der übrigen Neubildungen geben, wenn auch mancherlei Anhaltspunkte dafür vorliegen. Vollständig ungeklärt sind noch die Prozesse der Serizitisierung der Feldspäte, sowie der Zoisitisierung und Epidotisierung.

Die Diskussion der Versuche vom physikalisch-chemischen Standpunkte muß in den Originalarbeiten nachgelesen werden.

II. Spezieller Teil.

Die Anordnung in der Besprechung ist eine etwas andere als in Groths Chemischer Kristallographie. Zusammengehörige Mineralgruppen sind nicht getrennt worden.

I. Einfache Silikate einwertiger Metalle und deren Hydrate.

Li_4SiO_4 Lithiumorthosilikat.

P. Niggli (Z. f. anorg. Chemie 84 [1913], S. 229—272) erhielt beim Erhitzen von Li_2CO_3 mit SiO_2 Lithiumorthosilikat in unregelmäßigen Körnern ohne Kristallbegrenzung. Charakteristisch ist eine albitähnliche Zwillingsbildung mit großem Auslöschungswinkel. Eine zweite dazu geneigte Zwillingsbildung ist wenig charakteristisch. Optisch zweiachsig mit sehr kleinem Achsenwinkel. Optisch positiv mit mittlerer Lichtbrechung in der Nähe von 1,60. Doppelbrechung mittelstark. A. Haacke und R. Schwarz (A. Haacke, Diss. Freiburg i. B. 1919; R. Schwarz, Z. f. anorg. Chemie **115** [1921], S. 87—99) untersuchten die Kristallisationsverhältnisse in den Systemen $Li_4SiO_4—Ca_2SiO_4$, $Li_4SiO_4—ZrSiO_4$, $Li_4SiO_4—CeSiO_4$. Schmelzpunkt von Li_4SiO_4 bei 1249° Dichte = 2,28 (nach Balló und Dittler). Im System $Li_4SiO_4—Ca_2SiO_4$ bilden sich von Li_4SiO_4 an Mischkristalle bis etwa 20 Mol % Ca_2SiO_4. Ein Doppelsalz $Li_4SiO_4 . Ca_2SiO_4$ bildet anderseits Mischkristalle mit Maxima sowohl mit Li_4SiO_4 als mit Ca_2SiO_4. Die Analyse scheint dem Referenten nicht eindeutig zu sein. Die mikroskopische Beschreibung der Li_4SiO_4-reichen Mischkristalle stimmt mit der von Li_4SiO_4 offenbar nicht überein (stengelig, rechtwinklige Spaltbarkeit, zweiachsig, vermutlich rhombisch). $ZrSiO_4$ und $CeSiO_4$ bilden keine Mischkristalle mit Li_4SiO_4. Doppelsalze treten auf. Mikroskopische Untersuchung ungenügend.

$Na_2O.SiO_2$ Natriummetasilikat.

Dargestellt von P. Niggli (Z. f. anorg. Chemie 84 [1913], S. 229—272) und G. W. Morey (lit. H 5, siehe S. 341). Die kristalloptischen Bestimmungen stammen zum größten Teil von C. N. Fenner. Form der aus dem Schmelzfluß oder hydrothermal erhaltenen Kristalle mehr oder weniger prismatisch mit n_γ in der Längsrichtung und mit zuspitzenden Endflächen. Parallele Auslöschung. Ausgezeichnete (bis faserige) Spaltbarkeit parallel n_γ. Doppelbrechung $n_\gamma - n_\alpha$ zwischen 0,017 und 0,014. Mittlerer Brechungsindex um 1,510. Die Kristalle sind optisch einachsig oder besitzen als zweiachsig einen sehr großen Achsen-

winkel. Wenn einachsig = optisch +. Für optisch einachsig hexagonal spricht das Auftreten von vermutlich gleichen Kristallen als hexagonale Prismen und Bipyramiden in einem Versuch von Morey. Die Endflächen würden mit den Prismenflächen einen inneren Winkel von etwa 126° bilden. Schmelzpunkt nach Wallace = 1018°. Bei gewöhnlicher Temperatur von Wasser leicht zersetzt. Analytisch als $Na_2O.SiO_2$ mit geringer adhärierter Wassermenge bestimmt.

$Na_2O.2SiO_2$ = 2 Natrium-2 Silikat.

Dargestellt von G. W. Morey (lit. H 5, siehe S. 341). Hydrothermale Bildung. Analytische Daten Na_2O = 33,69, SiO_2 = 65,52, H_2O = 0,67. Rhombisch mit (Aufstellung von C. N. Fenner) {100}, {110}, {011}. ∢ (110)/(1̄10) annähernd 31½°; ∢ (011)/(01̄1) annähernd 60°. Tafelig nach {100}. Darauf Perlmutterglanz. Parallel {100} glimmerartige Spaltbarkeit, außerdem noch eine andere gute Spaltbarkeit parallel c. Deutlich pseudohexagonal in bezug auf a als Pseudosymmetrieachse. $c = n_\gamma$; $a = n_\alpha$; $b = n_\beta$. $n_\alpha = 1{,}500$, $n_\beta = 1{,}510$, $n_\gamma = 1{,}515$; $2E = 105°$. Optischer Charakter negativ.

$Na_2O.3TiO_2$ oder event. **$Na_2O.2TiO_2$.**

Neu dargestellt von P. Niggli (Z. f. anorg. Chemie 98 [1916], S. 241—326) aus Schmelzen von Na_2CO_3 und TiO_2. Schilfartige rhombische Kristalle mit hoher Lichtbrechung und hoher Doppelbrechung. Ähnliche optische Orientierung und ähnlicher Habitus wie $K_2O.2SiO_2$. Erste negative Bisektrix senkrecht auf der gut ausgebildeten Fläche. In deren Längsrichtung liegt n_β. Spaltrisse parallel n_γ und n_β. Mittelgroßer Achsenwinkel.

$4Na_2O.5TiO_2$.

Dargestellt aus Schmelzen von Na_2CO_3 mit TiO_2 von P. Niggli (loc. cit. bei $Na_2O.3TiO_2$). Vermutlich monokline Kristalle mit hoher Licht- und Doppelbrechung. (Lichtbrechung > 1,74.) Körniger Habitus. Flächenreich. Unter den mikroskopisch gemessenen Kantenwinkeln treten solche von 117° und 130° fast stets auf. Meistens liegen die Kriställchen auf Flächen nahezu senkrecht zu einer optischen Achse oder unter einem Winkel von 20°—30° zu ihr. Optischer Charakter negativ. Die Kristalle verwittern.

$K_2O.SiO_2$ Kaliummetasilikat.

Dargestellt von G. W. Morey (lit. H 6, siehe S. 341). Schmelzpunkt bei etwa 966°. Rundliche schlechtbegrenzte Körner, optisch zweiachsig, positiv mit hoher Doppelbrechung. $2E = 78\frac{1}{2}°$, $v > \varrho$. Spaltbarkeit parallel n_γ. Sehr hygroskopisch. Leicht löslich in H_2O.

$K_2O.2SiO_2$ = 2 Kalium-2 Silikat.

Dargestellt von P. Niggli (loc. cit. bei $Na_2O.SiO_2$) und G. W. Morey (loc. cit. ebenda). Kristallographische Untersuchungen von C. N. Fenner. Entsteht aus dem Schmelzfluß und auf hydrothermalem Wege. Schmelzpunkt 1041° (lit. H 6). Analyse: K_2O 43,73, SiO_2 55,83, H_2O 0,59. Die Kristalle sind hygroskopisch, es entsteht bei Berührung mit einem Tropfen Wasser eine netzförmige Struktur. Im übrigen werden sie bei gew. Temperatur kaum von Wasser zersetzt. Habitus tafelförmig. Perlmutterglanz auf Tafelfläche. Parallel dieser Fläche ausgezeichnete Spaltbarkeit. Außerdem gute Spaltbarkeit

parallel n_γ, weniger gut parallel n_β. Gemessene Kantenwinkel zwischen Endflächen (oft durch Pinakoid abgestumpft) = etwa 80°, zwischen Endflächen und Kante ‖ n_γ = etwa 40°. Die Kristalle sind rhombisch. Aus dem Schmelzfluß mehr gestreckt nach n_γ, hydrothermal gebildet mehr gestreckt nach n_β, immer tafelig senkrecht zu n_α, der Hauptspaltfläche. Rautenförmige Begrenzung ist nicht selten, auch einfache Begrenzung durch die 3 Pinakoide wurde wahrgenommen. Bei den aus dem Schmelzfluß dargestellten Individuen schien eine polysynthetische Viellingsbildung parallel n_γ nicht unwahrscheinlich, obschon deutlich schiefe Auslöschung der Einzelindividuen nicht wahrgenommen werden konnte. Die schöneren hydrothermal gebildeten Kristalle zeigten nichts derartiges. Optisch negativ. Spitze Bisektrix senkrecht zu ausgezeichneter Spaltbarkeit. Optischer Achsenwinkel ziemlich groß (etwas außerhalb der Grenzen des Feldes für Objektiv mit numerischer Apertur von 0,95). n_β um 1,500.

$K_2O.2\,TiO_2$.

Dargestellt aus Schmelzfluß von P. Niggli (loc. cit. bei $Na_2O.3\,TiO_2$). In Form von rhombischen Nadeln und schilfartigen Kristallen mit hoher Licht- und Doppelbrechung erhalten. ($n > 1{,}74$.) Hoher Glanz, pinakoidale Spaltbarkeit parallel Breitseite. Hauptzone positiv oder negativ. In Längsrichtung also n_β. Achsenebene quer dazu. Optisch negativ mit ziemlich großem Achsenwinkel. Flächenentwicklung teils pinakoidal, teils prismatisch. Parallel und senkrecht n_β zwei weitere, weniger gute Spaltbarkeiten. Somit in mancher Hinsicht ähnlich $K_2O.2\,SiO_2$.

$K_2O.SiO_2.\frac{1}{2}H_2O$ Kaliummetasilikat-Hemihydrat.

Hydrothermal dargestellt von G. W. Morey (loc. cit. H 6, siehe S. 341). Verlängerte Kristallformen oft mit Terminalflächen, deren innerer Winkel um 70° oder etwas größer als 90° ist. Gute Spaltbarkeit parallel der Längsrichtung. Gerade Auslöschung in bezug auf diese Richtung; sie entspricht optisch n_γ. Doppelbrechung groß, Achsenwinkel sehr groß. Vermutlich optisch positiv. In Wasser leicht löslich.

$K_2O.SiO_2.H_2O$ Kaliummetasilikat-Monohydrat.

Hydrothermal dargestellt von G. W. Morey (loc. cit. H 6, siehe S. 341). Die Verbindung wird von H_2O unter 200° zersetzt. Sie wandelt sich anderseits bei 370° in die vorhin genannte Verbindung, Lösung + Dampf um. Habitus körnig. Optisch zweiachsig positiv mit kleinem Achsenwinkel und hoher Doppelbrechung.

$K_2O.4\,SiO_2.H_2O$ ($KHSi_2O_5$) Kalium-1 Hydro-2 Silikat.

Dargestellt hydrothermal von G. W. Morey (loc. cit. H 5 u. H 6, siehe S. 341 und 342). Von Wasser unterhalb 420° zersetzt, doch bei gewöhnlicher Temperatur kaum angegriffen. Anderseits schmilzt die Verbindung bei 515° kongruent. Scharfbegrenzte, oft flächenreiche, meist prismatisch-tafelige Kristalle. Gerade Auslöschung, also wohl rhombisch. Hauptformen: {100}, {110}, {001}, dazu besonders noch {101} und {011}. Goniometrische Messungen ergaben: (001)/(100) = 90° 0′; (100)/(110) = 52° 32′; (110)/(1$\bar{1}$0) = 74° 56′. Mikroskopisch wurde bestimmt: (100)/(101) = 60°—62°. Spaltbarkeit parallel {100} und {010}. Tracht sehr variabel. Optisch $n_\gamma = a$; $n_\beta = c$; $n_\alpha = b$. Zweiachsig positiv mit $2E$ um $69\frac{1}{2}$°. Die Größe der Brechungsexponenten etwas

verschieden (leicht zersetzlich) $n_\alpha = 1,480—1,495$, $n_\gamma = 1,530—1,535$. Die höheren Werte sind wahrscheinlich die richtigeren. Vermutlich identisch mit einem von Friedel und Sarasin (Bull. soc. min. fr. 4, 1881, S. 171) beschriebenen hydrothermalen Produkt.

$K_2O.2SiO_2.H_2O$ ($K_2Si_2O_5.H_2O$).

Hydrothermal dargestellt von G. W. Morey (loc. cit. H 6). Von H_2O unter 280° zersetzt. Anderseits in $K_2Si_2O_5$ + Lösung + Dampf bei 405° gespalten. Rundliche Körner. Optisch zweiachsig positiv. Kleiner Achsenwinkel und große Doppelbrechung.

Silikate zweiwertiger Metalle und deren Hydrate. Inklusive Augit- und Hornblendegruppe.

1. Olivingruppe.

$2MgO.SiO_2$ Forsterit.

Kristallisiert aus dem Schmelzfluß (siehe Arbeiten über System $MgO—CaO—Al_2O_3—SiO_2$ S. 339) leicht aus. Hauptdaten in S 18 (siehe S. 339). Kristallsystem rhombisch. $a:b:c = 0,463:1:0,584$. Spaltbarkeit nach {010} und {001} deutlich. $n_\gamma = 1,670$; $n_\beta = 1,651$; $n_\alpha = 1,635$ $2V_{Na} = 85° 16'$. $n_\gamma = a$; $n_\beta = c$. Optisch positiv. Spezifisches Gewicht = 3,216. Schmelztemperatur = 1890°.

$2FeO.SiO_2$ Fayalit.

Kommt ziemlich rein nach F. E. Wright (Bull. Geolog. Soc. of Am. vol. 26 [1915], S. 255—286) neben Tridymit in Lithophysen des Obsidians von Hrafntinnuhryggur (Island) vor. n_γ wenig höher 1,857, n_α tiefer, aber ziemlich höher 1,78. Optisch negativ, starke Doppelbrechung. Gemessener Kantenwinkel etwa 100°, wohl entsprechend ∢ (021)/(0$\bar{2}$1) = 99° 06′. Honiggelbbraun. Bei der Herstellung künstlichen reinen Fayalites beobachtete H. Michel (Tschermak. Min. Petr. Mitt. Bd. XXXII [1914] S. 541) Zonarstruktur. Die erhaltenen Kristalle sind von {010}, {011}, {0$\bar{1}$1}, {110}, {1$\bar{1}$0} begrenzt und tafelig nach {010}. In Richtung der c-Achse sind sie etwas gestreckt. In Schnitten senkrecht zu n_α (also parallel {010}) zeigen sie einen schmalen Saum mit sinkenden Interferenzfarben. An Schnitten parallel {100} also ⊥ n_γ steigen die Interferenzfarben randlich. Der Achsenwinkel im Kern $2V_\alpha = 52°$, in der Hülle $2V_\alpha = 47°$. Pleochroismus (siehe Soellner, diese Zeitschr. 49 S. 149) lautet n_β = gelb, $n_\alpha = n_\gamma$ = blaßgelb. Sanduhrbau. Michel glaubt, daß die Zonarstruktur durch intramolekulare Verunreinigung mit Eisenoyxd oder durch Oxydation des Eisens verursacht sei. Hydrothermal erhielten mit Blumendraht, SiO_2 und $FeCl_3$ P. Niggli und M. Schlaepfer (lit. H 2—3, siehe S. 341) Fayalit. Habitus flach keilförmig senkrecht zu b, mit Kombinationsstreifung parallel c. $\underline{n}$ höher 1,8; $n_\gamma — n_\beta$ um 0,04; $n_\beta = c$. Temperatur der Synthese 470°.

In eigentümlicher Vergesellschaftung kommt nach A. Lacroix (Bull. Soc. fr. de Minéralog. 40 [1917], S. 62—69) Fayalit in den kristallinen Schiefern von Maures östlich von Collobrières vor. Es findet sich hier ein Gestein mit 43,7 %

Grünerit, 21,1 % Fayalit, 16,6 % Granat, 17 % Erze wie Ilmenit, Magnetit, Sulfide und 1,1 % Apatit.

Lacroix hat es Collobrierit genannt.

$CaO . MgO . SiO_2$ Monticellit.

Künstlich dargestellt aus Schmelzfluß von J. B. Ferguson, H. E. Merwin (lit. S 20, siehe S. 340). Monticellit hat einen inkongruenten Schmelzpunkt. Das reine Silikat des Monticellits erscheint im System $CaO - MgO - SiO_2$ nicht als Ausscheidungsprodukt aus dem Schmelzfluß. Es bilden sich aber Mischkristalle mit Forsterit, und zwar scheint bis 10 % Forsterit aufgenommen werden zu können. (Mischkristalle mit etwa 33 % CaO, 28 % MgO, 39 % SiO_2.) Aus Schmelze von der Zusammensetzung des Monticellites scheidet sich etwas oberhalb 1600° zuerst Periklas aus, dann $2CaO . SiO_2$ + Periklas. Bei 1498° ± 5° hat die Schmelze die Zusammensetzung $CaO = 37{,}3$ %, $MgO = 22{,}3$ %, $SiO_2 = 40{,}3$ % erreicht. Es findet bei dieser Temperatur die Reaktion statt: Schmelze + Periklas $\rightleftarrows$ Kalziumorthosilikat + Monticellitmischkristall (mit Forsterit). Die Schmelze erstarrt unter Aufzehrung von Periklas zu einem Gemisch von den beiden rechts stehenden Kristallarten. Die Eigenschaften dieser $MgSiO_4$-haltigen Monticellite sind: $n_\alpha = 1{,}638 - 1{,}640$; $n_\beta = 1{,}646$; $n_\gamma = 1{,}651 - 1{,}655$. $2V = 85° - 90°$. Optisch positiv. Körnige Ausbildung ohne Flächenbegrenzung.

$CaO . FeO . SiO_2$? Eisenkalkolivin.

Hydrothermal erhielten P. Niggli und M. Schlaepfer (lit. H 2—3, siehe S. 341) ein zur Olivingruppe gehöriges Silikat von vermutlich dieser oder einer ähnlichen Zusammensetzung. Formen: $\{100\}$, $\{hk0\}$, $\{hkl\}$, $\{h_1k_1l_1\}$. Kurzsäulige rhombische Kristalle mit bipyramidalen Endflächen. $n_\beta = c$. Lichtbrechung über 1,8. Doppelbrechung $n_\gamma - n_\beta$ zwischen 0,005—0,010, $n_\beta - n_\alpha$ bedeutend größer, etwa 0,03—0,04. Achsenwinkel nicht sehr groß. Optisch negativ. Schwach gelbliche Färbung. Von Salzsäure leicht zersetzt.

Bei der Redaktion zur Anzeige eingegangene Einzelschriften.

Mineralogische Tabellen von P. Groth und K. Mieleitner, 176 Seiten, Verlag von R. Oldenbourg, München-Berlin 1921.

Es handelt sich um eine vollständig umgearbeitete Neuauflage von P. Groths bekannter »Tabellarischen Übersicht der Mineralien, nach ihren kristallographisch-chemischen Beziehungen geordnet«. Die Zusammenstellung ist in mancher Hinsicht verbessert, sie wird ebenso ausgezeichnete Dienste leisten wie ihre Vorgängerinnen. Neuere Ansichten über die Konstitution der Silikate haben nicht den Beifall der Autoren gefunden. Die Silikate werden eingeteilt in:

A. Basische Silikate (21 Gruppen). B. Orthokieselsaure Salze (7 + 9 Gruppen).
C. Intermediäre Silikate (4 Gruppen). D. Metasilikate und -titanate (7 Gruppen).
E. Polykieselsaure Salze (7 Gruppen). F. Heteropolykieselsaure Salze.
G. Zeolithe (8 Gruppen).

Beigefügte gute Mineralbestimmungstabellen sind leider etwas unübersichtlich gedruckt, so daß sie die üblichen Tabellen nicht ersetzen können.

XVII. Beiträge zur Kenntnis der chemischen Konstitution und der Genese der natürlichen Eisensulfate. X.

Von

Rudolf Scharizer in Graz.

(Mit 5 Figuren im Text.)

Inhalt.

18. Weitere Beiträge zur Kenntnis des Rhomboklases.

§ 80. **Die Kristallgestalt des Rhomboklases.** Die Verbindung $[(HO)Fe][HSO_4]_2 + 3$ aq oder $[(HO)Fe]_2[HSO_4]_4 + 6$ aq wurde bekanntlich von Recoura[1]) und von mir[2]) künstlich hergestellt, von J. Krenner[3]) aber auch in der Natur beobachtet und Rhomboklas genannt. Bis nun ist diese Substanz nur in winzigen Kristallen erhalten worden, die eine geo-

---

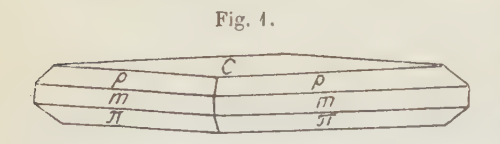
1) Compt. rend. (1903), **137**, 118 u. 189.

2) Diese Zeitschrift (1902), **35**, 345.

3) Ak. Ertesitö Budapest (1891), **11**, 96. Diese Zeitschrift (1913), **52**, 374 Note.

metrische Untersuchung nicht erlaubten. Durch Zufall erhielt ich in einer Eprouvette einmal eine kleine Druse größerer Kristalle von Rhomboklas. Sie waren nach einer Fläche tafelförmig, wie Fig. 1 wiedergeben soll. Die kristallographische Ausbildung war allerdings infolge der Neigung zur Bildung hypoparalleler Verwachsungen nicht besonders gut, doch gestattete ein Kristall die Neigung von vier Flächen in einwandfreier Weise festzustellen. Es sind dies die Winkel der Flächen:

Fig. 1.



$$\begin{aligned} \pi : c &= (\bar{1}11) : (001) = 61^\circ 16', \\ m : m' &= (110) : (1\bar{1}0) = 121\ 40, \\ m : \pi &= (110) : (\bar{1}11) = 117\ \ 1, \\ c : m'' &= (001) : (\bar{1}\bar{1}0) = 90\ 34. \end{aligned}$$

Krenner bezeichnet zwar den Rhomboklas, aber ohne Winkel anzugeben, als rhombisch und ich hatte auf Grund der optischen Untersuchungen keinen Grund, von dieser Auffassung abzugehen. Die mitgeteilten Winkelwerte weisen indessen auf eine niedrigere Symmetrie hin, so daß, wenn π als $\{\bar{1}11\}$ angenommen wird, die kristallographischen Konstanten lauten müssen:

$$a : b : c = 0{,}4633 : 1 : 0{,}7416; \quad \beta = 89^\circ 6'.$$

Diesem Parameterverhältnisse entsprechen folgende gerechnete Winkelwerte:

		berechnet	beobachtet			berechnet	beobachtet
$c:\pi$	$(001):(\bar{1}11)$	61° 16*	—	$\pi:m''$	$(\bar{1}11):(\bar{1}10)$	29° 14*	—
$c:m$	$(001):(\bar{1}10)$	90 30	90° 34′	$p:m'$	$(111):(1\bar{1}0)$	29 00	28° 55′
$c:m'$	$(001):(1\bar{1}0)$	89 30	89 39	$m:m''$	$(110):(\bar{1}10)$	121 40*	—
$c:p$	$(001):(1\bar{1}1)$	60 30	60 45	$m:\pi$	$(110):(\bar{1}11)$	117 8	117 1

Die Übereinstimmung zwischen Beobachtung und Rechnung ist gut.

Mittelst der van der Kolkschen Methode wurden auch die Brechungsexponenten der in der Basisfläche schwingenden Strahlen bestimmt und gefunden:

für Schwingungen parallel zur Achsenebene $n_g = 1{,}650 = \gamma$,
» » senkrecht » » $n_m = 1{,}551 = \beta$.

Die Doppelbrechung ist in Übereinstimmung mit den früheren Beobachtungen sehr groß, da $(\gamma - \beta) = 0{,}099$ ist. Auch ist der negative Charakter der auf $\{001\}$ normalen Bisektrix und das optische Schema $[bca]$ durch diese Bestimmungen neu bestätigt worden.

§ 81. **Das Verhalten des Rhomboklases im Exsikkator über Schwefelsäure.** Ich möchte diese Gelegenheit auch benützen, um auf eine

Bemerkung zurückzukommen, die F. Wirth und Bjarne Bakke in ihrer Arbeit »Untersuchungen über Ferrisulfate«[1]) über die Ergebnisse meiner Untersuchungen gemacht haben.

Auf Seite 21 ihrer genannten Veröffentlichung sagen sie: »Die Angaben Scharizers, daß das Tetrasulfat ebensowenig wie der Römerit über Schwefelsäure Wasser abgibt, konnten wir nicht bestätigen.«

In meiner ersten Mitteilung über das Tetrasulfat[2]), die aus dem Jahre 1901 stammt, stellte ich an zwei frisch bereiteten Proben fest, daß das Tetrasulfat im Exsikkator über Schwefelsäure in 4—5 Monaten soviel Wasser abgibt, daß der Rest der Formel $Fe_2S_4O_{15} + 3$ aq entspricht. Im Jahre 1908 machte ich dann in dieser Zeitschrift[3]) in einer Fußnote die Bemerkung, daß das Tetrasulfat im Exsikkator über Schwefelsäure nur 0,30% H_2O in einem Monate abgab. Es wurde damals ein altes, sicherlich lufttrockenes und mit der Umgebung vollkommen ins Gleichgewicht geratenes Präparat verwendet. Aus diesem Grunde verfolgte ich den Widerspruch in beiden Angaben nicht weiter.

Durch obige Bemerkung wurde ich nun veranlaßt, die Sache nachzuprüfen. Ein mehr als 10 Jahre altes Präparat wurde im Exsikkator über Schwefelsäure vom spezifischen Gewichte 1,836 — dies entspricht einer 95prozentigen Schwefelsäure — gebracht, und es wurde festgestellt, daß das Tetrasulfat tatsächlich im Exsikkator langsam Wasser abgibt.

Diese 95prozentige Schwefelsäure hat einen Dampfdruck, der kleiner als 0,1 mm ist. Da nun mit der geringeren Konzentration der Schwefelsäure deren Dampfdruck größer wird, so kann es geschehen, daß bei einem gewissen Wassergehalt der Schwefelsäure ihr Dampfdruck gleich jenem der 6 Kristallwassermoleküle des Tetrasulfates wird, in welchem Falle diese Verbindung im Exsikkator keinen Gewichtsverlust mehr erleiden kann. Dies scheint bei meinem Versuche im Jahre 1908 zufälliger Weise der Fall gewesen zu sein.

Der Unterschied des Dampfdruckes beider Substanzen scheint im übrigen nicht groß zu sein. Dafür spricht schon, daß die Wasserabgabe des Tetrasulfates über Schwefelsäure sehr langsam erfolgt. Trotz der ungleich größeren Menge der absorbierenden Schwefelsäure verlor das Tetrasulfat in den ersten 24 Stunden 0,28% $H_2O = 0,1$ Molekül und in weiteren 36 Tagen im ganzen 5,51%, was einem Tagesdurchschnitt von 0,153% entspricht.

§ 82. **Das Verhalten des Rhomboklases im Trockenschrank bei höheren Temperaturen.** Ich habe nun nochmals auch die Temperaturen

1) Zeitschrift f. anorg. Chemie (1914) **87**, 13.

2) Diese Zeitschrift (1902) **35**, 347.

3) Ebenda (1909) **46**, 435.

zu bestimmen versucht, bei welchen im Trockenschranke das Wasser aus dem Rhomboklas entweicht. Ich begann mit der niedrigsten Temperatur, die ich durch das Erwärmen des Trockenschrankes erzielen konnte und steigerte sie dann allmählich von 10 zu 10°. Die Substanz blieb dabei bei gleicher Temperatur immer so lange im Trockenschrank stehen, bis zwei Wägungen innerhalb 24 Stunden Gewichtskonstanz ergaben. Es zeigte sich nun, daß die 6 Moleküle Wasser, die als Kristallwasser angesprochen wurden, schon zwischen 56 und 64° vollkommen entweichen.

Tabelle I.

Dauer der Erhitzung	t	Gesamtverlust	Differenz	Dauer der Erhitzung	t	Gesamtverlust	Differenz
2 Tage	44°	0,25%	0,25%	1 Tag	93°	16,81%	0,00%
1 »	56	0,39	0,14	1 »	101	16,81	0,00
19 »	64	16,35	16,24	1 »	113	16,84	0,03
1 »	72	16,81	0,46	1 »	124	16,84	0,00
1 »	83	16,81	0,00	2 »	128	21,53	4,69

Weil bei 128° Gewichtskonstanz eingetreten war und 21,53% Gewichtsverlust ganz genau 7 Molekülen Wasser entsprachen, so lag die Vermutung nahe, daß sich bei dieser Temperatur eine neue Hydrationsstufe gebildet habe, was allerdings mit der früheren Annahme, daß mit dem Austritte der letzten 3 Moleküle Wasser auch immer ein Molekül Schwefelsäure entweiche, also $HO - Fe{<}{}^{SO_4H}_{SO_4H}$ unmittelbar in $\begin{matrix} Fe = SO_4 \\ > SO_4 \\ Fe = SO_4 \end{matrix}$ übergehe, im Widerspruch gestanden hätte.

Die Analyse des bei 128° getrockneten Salzes ergab nun:

$Fe_2O_3 = 24,88\%$ soll theoretisch sein $24,93\%$,
$SO_3 = 48,41$ » » » $49,84$, Differenz $1,63\%$ SO_3.

Es war also bei dieser Temperatur nicht allein Wasser entwichen, sondern auch $1,63\%$ SO_3 weggegangen. In der bei 128° getrockneten Substanz war das Molekularverhältnis von $Fe_2O_3 : SO_3$ nicht mehr $1:4$, sondern $1:3,685$ und, wenn man dieses Verhältnis der Berechnung der Zusammensetzung zu Grunde legt, bestand sie aus $1\,[Fe_2S_3O_{12}]$ und $7\,[Fe_2S_4O_{15} + x\,aq]$. Die Menge des Wassers, das in der bei 128° getrockneten Substanz noch vorhanden war, findet man aus der Differenz zwischen dem Gesamtwassergehalt der frischen Substanz 25,25% und dem durch die ausgetriebene Schwefelsäure verminderten Gewichtsverlust bei 128°, d. i. $21,53 - 1,63 = 19,90$, somit zu 5,35%. Diese Wassermenge reicht aber nicht hin, um $x = 3$ zu machen, wie die früher gemachten Voraus-

setzungen verlangen würden, sondern in dem wasserhaltenden Teil der Substanz ist $Fe_2O_3 : SO_3 : H_2O = 1 : 4 : 2{,}2$.

Daraus folgt:

1. daß die Umwandlung der Verbindung $Fe_2S_4O_{15} + 3$ aq in $Fe_2S_3O_{12}$ nicht unmittelbar erfolgt, sondern daß sich
2. eine Zwischenstufe $Fe_2S_4O_{15} + x$ aq — wobei $x < 3$ ist — einschaltet.

Welchen Wert x besitzt, das soll nachstehende Versuchsreihe offenbaren, in der die Entwässerung des Ferritetrasulfates bei 128° verschieden weit getrieben wurde.

Tabelle II.

	I			II			III			IV		
	%	Mol.-Quot.	Mol.-Verh.	%	Mol.-Quot.	Mol.-Verh.	%	Mol.-Quot.	Mol.-Verh.	%	Mol.-Quot.	Mol.-Verh.
Gewichtsverlust [$H_2O + SO_3$]	19,51	—	—	21,53	—	—	22,73	—	—	27,56	—	—
Fe_2O_3 im Rückstand	25,08	0,157	1	24,88	0,156	1	24,99	0,156	1	24,91	0,156	1
SO_3 im Rückstand	49,20	0,615	3,916	48,25	0,603	3,865	47,90	0,599	3,839	44,55	0,557	3,57
H_2O im Tetrasulfatrest	6,21	0,345	2,43	5,34	0,300	2,25	4,30	0,244	1,89	2,98	0,166	1,865
Fe_2O_3 im Tetrasulfatrest	22,80	0,142	1	21,33	0,133	1	21,15	0,132	1	14,23	0,089	1
$Fe_2S_3O_{12}$ im Rückstand	5,60	—	—	8,88	—	—	9,60	—	—	26,70	—	—
$Fe_2S_4O_{15}$ + aq im Rückstand	20,36	—	—	24,90	—	—	37,60	—	—	26,19	—	—
$Fe_2S_4O_{15}$ + 3 aq im Rückstand	54,35	—	—	44,47	—	—	30,23	—	—	19,41	—	—

Aus dieser Zusammenstellung geht hervor, daß der Wassergehalt des unzersetzt gebliebenen Tetrasulfates nicht konstant ist, sondern daß er mit dem zunehmenden Gewichtsverlust molekular genommen immer kleiner wird. Da bei den obigen Versuchen das Verhältnis $Fe_2O_3 : H_2O$ im Tetrasulfatrest zwischen 1 : 2,43 und 1 : 1,86 schwankt, so kann x nicht gleich 3 sein. Es muß sich also zwischen das Stadium $Fe_2S_4O_{15} + 3$ aq und das Stadium $Fe_2S_3O_{12}$ noch ein Zwischenstadium einschalten, und dieses kann nur $Fe_2S_4O_{15}$ + aq sein, weil der Molekularquotient $\frac{H_2O}{Fe_2O_3}$ im Tetrasulfat auch unter 2 herabsinkt, allerdings ohne den Wert 1 vollkommen zu erreichen. Letztere Tatsache weist nur darauf hin, daß die 3 Phasen der Umwandlung nicht zeitlich nacheinander verlaufen, sondern ineinander übergreifen, so daß, wenn $Fe_2S_4O_{15} + 3$ aq in $Fe_2S_4O_{15}$ + aq übergeht, sich auch gleichzeitig teilweise die Umwandlung von $Fe_2S_4O_{15}$ + aq in $Fe_2S_3O_{12}$ vollzieht.

Stöchiometrisch läßt sich diese Umwandlung folgendermaßen darstellen:

Aus $Fe\begin{cases} SO_4H \\ SO_4H \\ HO \end{cases}$ wird unter Austritt von Wasser zuerst $Fe\begin{cases} SO_4H \\ \}SO_4 \end{cases}$ und durch

Vereinigung zweier Moleküle dieser Verbindung unter gleichzeitigem Austritt von Schwefelsäure und Wasser

$$\begin{matrix} Fe \begin{matrix} \diagup \\ \diagdown \end{matrix} \} SO_4 \\ \} SO_4 \cdot \\ Fe \begin{matrix} \diagup \\ \diagdown \end{matrix} \} SO_4 \end{matrix}$$

Es bestehen somit drei Ferritetrasulfate, nämlich: $[(HO)\overset{III}{Fe}][SO_4H]_2 + 3\,aq$, $[(HO)\overset{III}{Fe_4}][SO_4H]_2$ und $\overset{III}{Fe}[SO_4][SO_4H]$[1]).

19. Das Verhalten der Ferrisulfate in feuchter Luft.

§ 83. **Der Rhomboklas.** Wirth und Bakke ziehen in der früher erwähnten Arbeit[2]) auch meine Mitteilung in Zweifel, daß die beiden Komponenten, welche sich beim vollkommenen Eintrocknen einer normalen Ferrisulfatlösung bilden, nämlich der gelbe Copiapit und der weiße Rhomboklas, »durch die Einwirkung der Feuchtigkeit getrennt werden können, da das Tetrasulfat zerfließlicher sein soll«. Sie begründen ihren Zweifel mit dem Hinweis auf die Hydrolyse dieses Salzes.

Als Beleg für die Berechtigung ihres Zweifels geben sie zwei Analysen von Rückständen (*a* und *b*) und eine Analyse der Lösung (*c*) wieder, die sich beim Behandeln des gelben Ferrisulfates in feuchter Luft gebildet hatten. Ich teile diese Analysen im folgenden mit.

Tabelle III.

	Fe_2O_3	SO_3	H_2O	$Fe_2O_3 : SO_3 : H_2O$
a	30,35 %	40,45 %	29,20 %	1 : 2,658 : 8,527
b	29,90	40,81	29,29	1 : 2,722 : 8,683
c	15,99	27,42	56,59	1 : 3,420 : 31,37

Es ist vollkommen richtig, wenn sie sagen: »Würde nur Tetrasulfat in Lösung gehen, so müßte das Verhältnis von $Fe_2O_3 : SO_3$ immer 1 : 4 sein.«

Ich habe nun, um diesen Einwand nachzuprüfen, meine früheren Versuche wieder aufgenommen und zwar wollte ich zuerst Versuche mit reinem Tetrasulfat machen. Zu diesem Behufe stellte ich Tetrasulfat durch Abdampfen einer Lösung von Ferrisulfat mit überschüssiger Schwefelsäure her und entfernte den Überschuß von Schwefelsäure durch Waschen mit

1) A. Recura beschreibt C. r. **144**, 1427 (1907) ein »sulfat anhydre« von der Formel Fe_2O_3, $3SO_3$, SO_4H_2, Aq. $= Fe_4S_4O_{15} + 2\,aq$, welches er erhielt, als er eine Lösung von Sulfat ferreux in Gegenwart überschüssiger Schwefelsäure oxydierte, zur Trockene verdampfte und den Überschuß der Säure durch Wärme entfernte. Es bildete ein weißes Pulver, das sich im Wasser sehr langsam löste.

2) l. c. 28.

Aceton. Dieses Präparat brachte ich dann auf einem Glastrichter, dessen Röhre leicht mit Glaswolle verstopft war und der in einem Erlenmayerkolben stak, neben Wasser unter eine Glasglocke. Nach sechs Tagen war im Kolben eine zur Analyse hinreichende Menge Flüssigkeit angesammelt. In Zeitabschnitten von durchschnittlich drei Tagen wurde die noch weiter abtropfende Flüssigkeit analysiert und dies solange fortgesetzt, als noch Tetrasulfat im Trichter war. Die Ergebnisse dieser Analysen enthält nachstehende Tabelle Nr. IV.

Tabelle IV.

Nummer des Versuchs	Versuchsdauer in toto	Zusammensetzung der Lösung			Prozentgehalt von	
		Fe_2O_3	SO_3	H_2O	$Fe_2S_4O_{15}$	SO_3
1	6	2,81 %	32,59 %	64,60 %	8,43 %	26,91 %
2	8	3,73	31,85	64,42	11,19	24,39
3	11	5,87	30,46	63,77	17,61	18,72
4	14	8,42	30,48	61,10	25,26	13,64
5	17	11,41	30,99	57,60	34,23	8,17
6	20	13,33	30,63	56,04	39,99	3,97
7	23	14,82	31,00	54,18	44,46	1,36
8	27	15,19	30,65	54,26	45,57	0,27
9	30	15,42	30,80	53,78	46,26	0,00
10	36	15,45	30,91	53,64	46,35	0,00

So verheißungsvoll der Anfang dieser Versuchsreihe war, so überraschend war das Ende. Der große Schwefelsäureüberschuß der ersten Filtrate schien die hydrolytische Spaltung des Tetrasulfates schlagend zu beweisen. Als aber im Verlaufe des Versuches der Rückstand im Trichter gar nicht die gelbe Farbe des Copiapites annehmen wollte, stiegen in mir die ersten Bedenken gegen die Richtigkeit der Wirth-Bakkeschen Annahme auf. Als dann die letzten Abtropfflüssigkeiten noch immer die Zusammensetzung einer wässerigen Tetrasulfatlösung zeigten, wurde mir klar, daß das angewandte Präparat noch ungebundene Schwefelsäure enthalten haben müsse. Es wurde daher das Präparat nochmals mit Aceton gewaschen, und im Aceton war wirklich Schwefelsäure nachweisbar. Das nun vorliegende Präparat war vollkommen reines Tetrasulfat, denn es enthielt:

$$Fe_2O_3 = 24,82\,\%,$$
$$SO_3 = 49,70 \quad ,$$
$$H_2O = 25,48$$

$Fe_2O_3 : SO_3$ standen also wirklich im molekularen Verhältnis von 1 : 4.

Als diese Substanz, wie die frühere, in feuchte Luft gebracht wurde, fiel der erste Tropfen nach sieben Tagen. Die Analysenergebnisse der

Abtropfflüssigkeiten dieses zweiten Versuches enthält nachstehende Tabelle V.

Tabelle V.

Nummer des Versuches	Dauer in toto	prozentuale Zusammensetzung			Molekularverhältnis
		Fe_2O_3	SO_3	H_2O	$Fe_2O_3 : SO_3 : H_2O$
1	9 Tage	15,45	30,59	53,96	1 : 3,98 : 31,22
2	12 »	15,71	30,79	53,50	1 : 3,96 : 30,51
3	15 »	15,48	30,65	53,87	1 : 3,96 : 31,18
4	22 »	15,36	30,56	54,18	1 : 3,98 : 31,36

Diese Versuchsreihe lehrt, daß sich das Tetrasulfat im feuchten Raume anscheinend unzersetzt verflüssigt, daß also eine hydrolytische Spaltung wenigstens in dem Sinne, wie sie Wirth und Bakke vorzuschweben scheint, der zufolge das Tetrasulfat in eine schwefelsäurereichere Lösung und einen schwefelsäureärmeren Rückstand zerfallen soll, bei reinem Tetrasulfat im feuchten Raume nicht erfolgt.

Auffallend ist, daß sowohl bei den Versuchen I 9 und 10 und II 1—4 die abtropfende Flüssigkeit immer die gleiche Zusammensetzung hat, die durch die Formel $Fe_2S_4O_{15} + 31$ aq wiedergegeben werden kann. Diese Zusammensetzung ist unabhängig von der Zeit, wie Analyse II 4 einer Lösung, die sich 7 Tage im feuchten Raume befand, beweist. Diese Zusammensetzung zeigte die abtropfende Flüssigkeit solange, als noch festes Tetrasulfat auf dem Trichter war. Sobald dieses verschwunden war, vermehrte auch die Abtropfflüssigkeit ihren Wassergehalt, der z. B. innerhalb 83 Tagen auf 201,72% anstieg, wobei eine Gewichtskonstanz noch immer nicht erreicht war. Der Dampfdruck des Tetrasulfates ist demnach kleiner als der seiner Lösung von obiger Zusammensetzung.

§ 84. **Der Coquimbit.** Das ganz unerwartete Verhalten des Rhomboklases in feuchter Atmosphäre legte den Gedanken nahe, auch die übrigen Ferrisulfate, den Coquimbit und Copiapit in dieser Hinsicht zu prüfen.

Bei Verwendung künstlichen Coquimbites waren die Versuchsergebnisse folgende.

Tabelle VI.

Nummer des Versuches	totale Versuchsdauer	prozentuale Zusammensetzung			Molekularverhältnis
		Fe_2O_3	SO_3	H_2O	$Fe_2O_3 : SO_3 : H_2O$
1	10 Tage	17,24%	27,08%	55,58%	1 : 3,13 : 28,59
2	12 »	18,03	27,33	54,64	1 : 3,03 : 26,93
3	17 »	18,10	27,09	54,81	1 : 2,99 : 26,92
4	23 »	18,18	26,96	54,86	1 : 2,97 : 26,82
5	30 »	17,83	27,07	55,10	1 : 3,04 : 27,48
6	38 »	18,01	27,34	54,65	1 : 3,04 : 26,99
7	60 »	17,49	26,29	56,22	1 : 3,00 : 29,59

Auch in diesem Falle hat die Abtropfflüssigkeit, wenn man von dem Versuch 1 und 7 absieht, eine konstante Zusammensetzung, die der Formel $Fe_2S_3O_{12} + 27$ aq entspricht und auch der Coquimbit wird dabei in toto gelöst. Der größere Wassergehalt der Lösung 1 ist durch den größeren Schwefelsäuregehalt der Abtropfflüssigkeit zu erklären, der anzeigt, daß der zum Versuch verwendete Coquimbit etwas Rhomboklas enthielt. Diese Abtropfflüssigkeit läßt sich auffassen als rund 1 [$Fe_2S_4O_{15} + 31$ aq] und 5 [$Fe_2S_3O_{12} + 27$ aq]. Der abweichende Wassergehalt der Abtropfflüssigkeit 7 ist dadurch verursacht, daß bei diesem Versuche die letzte Spur von Coquimbit auf dem Trichter schon längere Zeit verschwunden war und deshalb die Abtropfflüssigkeit, wie im Falle Rhomboklas, selbst Wasserdampf anzuziehen begann.

§ 85. **Der Copiapit.** Derselbe wurde gleichfalls im feuchten Raume allmählich aufgelöst, wenn auch langsamer als der Coquimbit und Rhomboklas. Die Zusammensetzung zweier auf diese Weise erhaltener Abtropfflüssigkeiten war

Tabelle VII.

Nummer	Fe_2O_3	SO_3	H_2O	Molekularverhältnis von $Fe_2O_3 : SO_3 : H_2O$
1	19,99 %	25,86 %	54,15 %	1 : 2,53 : 24,07
2	20,08	26,02	53,90	1 : 2,59 : 23,86

Wir beobachten auch hier dieselbe Konstanz in der Zusammensetzung der Abtropfflüssigkeit, wie beim Coquimbit und Rhomboklas, die durch die Formel $Fe_4S_5O_{21} + 48$ aq ausgedrückt wird. Es sind nun in diesen Abtropfflüssigkeiten gelöst:

Tabelle VIII.

	in 100 g Wasser		je 1 Gramm	
	wasserfreie Substanz	wasserhaltende Substanz	wasserfreie Substanz	wasserhaltende Substanz
$Fe_2S_4O_{15} + 31$ aq	86,02 g	162,12 g	in 1,1625 g H_2O	in 0,6165 g H_2O
$Fe_2S_3O_{12} + 27$ »	82,30 »	173,15 »	» 1,2156 » »	» 0,5775 » »
$Fe_4S_5O_{21} + 48$ »	83,33 »	193,33 »	» 1,2000 » »	» 0,5171 » »

In diesen Zahlen kommt die durch wiederholte Versuche sichergestellte schwerere Löslichkeit des Coquimbites nur bei der Berechnung auf wasserfreie Substanz, aber auch hier nicht in dem richtigen Verhältnis, dagegen bei der Berechnung auf wasserhaltende Substanz gar nicht zum Ausdruck. Im letzteren Falle fällt dafür auf, daß die Werte für Coquimbit dem arithmetischen Mittel aus den Werten für den Copiapit und Rhomboklas sehr nahe liegen. Genau würden sie dem arithmetischen Mittel entsprechen, wenn

für die Abtropfflüssigkeit des Coquimbites die Formel $Fe_2S_3O_{12} + 26{,}55$ aq angenommen würde, was einem Zuviel von ungefähr 1 % H_2O in der Beobachtung entsprechen würde. Die Differenz ist angesichts der Versuchsbedingungen nicht derartig, daß man deshalb nicht die Vermutung aussprechen könnte, die Abtropfflüssigkeit des Coquimbites sei ein Gemenge von der Abtropfflüssigkeit des Rhomboklas und der des Copiapites in gleichen molekularen Mengen.

Es drängt sich nun unmittelbar der Gedanke auf, ob dies ein bloßer Zufall ist, oder ob in dieser Tatsache etwa ein Anzeichen dafür vorliegt, daß das Coquimbitmolekül in feuchter Luft, entsprechend der Gleichung: $Fe_6S_9O_{36} + 27$ aq $= Fe_2S_4O_{15} + 9$ aq $+ Fe_4S_5O_{21} + 18$ aq, in Rhomboklas und Copiapit zerfällt. Daß bei diesem Zerfall keines der beiden Moleküle in fester Form in Erscheinung tritt, hat seinen Grund darin, daß der Wassergehalt der Abtropfflüssigkeit hinreicht, um beide Ferrisulfate in Lösung zu halten. Nur in Luft, deren Feuchtigkeitsgehalt wechselt, so daß Lösung und Verdunsten sich ablösen, wird — wie das Gelbwerden der natürlichen Coquimbitstufen beweist —, der Copiapit abgeschieden.

§ 86. **Das Verhalten der drei Ferrisulfate: Rhomboklas, Coquimbit und Copiapit, wenn sie sich gleichzeitig nebeneinander im feuchten Raume befinden.** Um zu erfahren, wie sich die wasseranziehenden Kräfte der drei genannten Ferrisulfate der Größe nach ordnen, wurden ungefähr gleiche Gewichtsmengen derselben in Porzellantiegeln gleichzeitig in eine mit Wasser beschickte Exsikkatordose gebracht und deren Gewichtszunahme, wenn es anging, täglich bestimmt. Obwohl sich dieser Versuch über mehr als anderthalb Jahre erstreckte, war bis zum Abschluß des Manuskriptes noch kein stationärer Zustand eingetreten. Alle gemachten Wägungen hier mitzuteilen, verbietet der Raum. Es sei nur erwähnt, daß der Rhomboklas am schnellsten Wasser aufnahm, daß ihm dann der Coquimbit folgte und daß die absorbierende Kraft des Copiapites am geringsten war. Den Gang der Wasseraufnahme in den ersten 61 Tagen möge das nebenstehende Diagramm (Fig. 2) versinnlichen. Weitere Angaben über die Gewichtszunahme der einzelnen Salze enthält nachstehende Tabelle.

Tabelle IX.

Es nahm zu	Rhomboklas	Coquimbit	Copiapit	Verhältniszahlen
in 61 Tagen	156,54 %	109,31 %	75,15 %	2,08 : 1,49 : 1
» 118 »	264,91	180,39	126,61	2,09 : 1,43 : 1
» 351 »	338,16	229,79	157,88	2,20 : 1,45 : 1
» 472 »	423,43	281,32	192,71	2,19 : 1,46 : 1
» 521 »	444,03	282,94	195,81	2,207 : 1,445 : 1
» 563 »	453,59	288,30	198,93	2,285 : 1,449 : 1
» 595 »	463,30	295,05	202,44	2,289 : 1,452 : 1
» 688 »	489,10	319,98	213,96	2,286 : 1,495 : 1

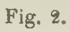

500
400
300
200
160
160%
150
140
130
120
110
100
90
80
70
60
50
40
30
20
10
Wasseraufnahme
Rhomboklas.
Coquimbit.
Copiapit
Zusammensetzung der Abtropfflüßigkeiten.
0
10
20
30
40
50
60
70 Tage

Fig. 2.

Das Verhältnis der absorbierten Wassermengen zwischen Copiapit und Coquimbit ändert sich im ganzen sehr wenig. Doch merkt man ganz deutlich, daß der Coquimbit anfangs einen kleinen Vorsprung aufweist. Demgenüber steigert sich die Wasseraufnahme des Rhomboklases etwas gegen das Ende der Versuchsreihe. Im Mittel kann das Verhältnis der von den einzelnen Sulfaten aufgenommenen Wassermengen durch das relativ einfache Zahlenverhältnis 15 : 10 : 7 ausgedrückt werden.

Ein besseres Bild über die Zerfließlichkeit der einzelnen Ferrisulfate gibt die Zeit, in welcher der Tiegelinhalt die Zusammensetzung der Abtropfflüssigkeiten der betreffenden Salze angenommen hatte.

Rhomboklas ging in 8 Tagen in $[Fe_2S_4O_{15} + 9\,aq] + 22\,H_2O$ über und nahm dabei 61,7% H_2O auf,

Coquimbit ging in 25 Tagen in $[Fe_2S_3O_{12} + 9\,aq] + 18\,H_2O$ über und nahm dabei 57,6% H_2O auf,

Copiapit ging in 39 Tagen in $[Fe_4S_5O_{21} + 18\,aq] + 30\,H_2O$ über und nahm dabei 51,7% H_2O auf.

Es zerfließt somit der Rhomboklas schneller als der Coquimbit und dieser schneller als der Copiapit. Die relative Löslichkeit der einzelnen Salze hat somit auf diesen Vorgang keinen Einfluß, was ein Beweis dafür ist, daß chemische Prozesse bei diesem Akte mitspielen.

Wenn man in den feuchten Raum, in dem sich schon Ferrisulfate längere Zeit befanden, ein neues Quantum frischen Ferrisulfates bringt, so nimmt dieses — woran ja nichts besonderes liegt — nicht nur Wasserdampf vom Wasser auf, sondern entzieht auch den Ferrisulfatlösungen Wasser, bis der Dampfdruck aller gleich geworden ist.

Bei einem solchen Versuche befanden sich im feuchten Raume schon Rhomboklas, der bereits 264,90% Wasser aufgenommen hatte und Coquimbit, dessen Gewichtszunahme 180,39% betrug. 0,5130 g frischen Copiapites wurden neu in den feuchten Raum gebracht. Gleich am nächsten Tage zeigten sowohl die Rhomboklaslösung wie auch die Coquimbitlösung einen Wasserverlust von 0,0208 g bzw. 0,0203 g, während der Copiapit 0,0453 g H_2O aufgenommen hatte, so daß 0,0042 g H_2O von dem den Raum feucht haltenden Wasser stammten. Es verstrichen 57 Tage, bis sich die Gewichtsabnahme bei den Lösungen von Rhomboklas und Coquimbit wieder in Gewichtszunahme verwandelte. In diesem Augenblicke hatte die Rhomboklaslösung im ganzen 0,2229 g und die Coquimbitlösung 0,1528 g Wasser abgegeben und der Copiapit 0,4857 g H_2O aufgenommen. Es sind somit noch 0,1100 g des vom Copiapit absorbierten Wasserdampfes auf die Rechnung des Wassers im feuchten Raume zu stellen.

Die Zusammensetzung dieser drei Ferrisulfatlösungen, die nun gleichen Dampfdruck besaßen, kann durch nachstehende Formeln ausgedrückt werden:

für den Rhomboklas durch $[Fe_2S_4O_{15} + 9 \text{ aq}] + 79{,}5\ H_2O$,
d. i. 1 g Rhomboklas in 2,2034 g H_2O,

für den Coquimbit durch $[Fe_2S_3O_{12} + 9 \text{ aq}] + 47\ H_2O$,
d. i. 1 g Coquimbit in 1,5055 g H_2O,

für den Copiapit durch $[Fe_4S_5O_{21} + 18 \text{ aq}] + 55{,}4\ H_2O$,
d. i. 1 g Copiapit in 0,9522 g H_2O.

Diese Wassermengen stehen im Verhältnis von 6 : 9,5 : 13,9 zueinander. Obwohl die Wassermengen, welche von der Rhomboklas- bzw. Coquimbitlösung abgegeben wurden, in absolutem Gewichte recht verschieden sind, sind sie doch relativ genommen gleich, denn sie betragen bei der Rhomboklaslösung 16,81 %, bei der Coquimbitlösung 16,54 % der anfänglichen Wassermenge.

§ 87. **Der hydrolytische Zersetzungszustand der Ferrisulfatlösungen.** Alle wässerigen Ferrisulfatlösungen sind je nach ihrer Konzentration mehr oder minder stark hydrolytisch gespalten. Ein Mittel, diese Hydrolyse nachzuweisen, scheint das Aceton zu sein, das schon A. Recoura[1]) dazu benutzte, um seine »acide ferrisulfurique«, unser Tetrasulfat, im festen Zustande von der demselben anhaftenden nicht gebundenen Schwefelsäure zu befreien.

Wenn man aber eine Ferrisulfatlösung mit Aceton durchschüttelt, so mischt sich dieselbe nicht mit dem Aceton, sondern scheidet sich als rotbraune Flüssigkeit von demselben, die aber stets weniger Wasser und Schwefelsäure enthält, als die ursprünglich verwendete Lösung. In der Ferrisulfatlösung muß also die Schwefelsäure in einem zweifachen Zustande vorhanden sein, in einem solchen, in dem sie vom Aceton aufgenommen wird, und in einem solchen, in dem das Aceton auf sie ohne Einwirkung ist. Was liegt näher als der Schluß: die Schwefelsäure, die vom Aceton aufgenommen wird, sei die hydrolytisch abgespaltene Schwefelsäure.

Erwähnt muß indessen werden, daß von einer absoluten Unmischbarkeit der Ferrisulfatlösung mit dem Aceton nicht die Rede sein kann. Nur wenn die Ferrisulfatlösung sehr stark konzentriert ist, tritt kein oder fast kein Eisenoxyd in das Aceton über. Die Menge derselben wird im Aceton um so größer, je verdünnter die Ferrisulfatlösung war, wofür die nachfolgenden Versuche genug Belege erbringen werden.

Zur Erklärung dieser Tatsache können zwei Möglichkeiten herangezogen werden. Entweder ist die Aufnahmefähigkeit des Acetons für Ferrisulfat durch das Wasser, das es der Ferrisulfatlösung entzogen und dessen Menge

[1]) Compt. rend. (1905), **140**, 1635. Diese Zeitschrift (1909), **45**, 446.

mit der Verdünnung der Ferrisulfatlösung naturgemäß zunahm, größer geworden, oder es spielt hier die gleichfalls mit der Verdünnung steigende elektrolytische Dissoziation der Ferrisulfatlösung eine Rolle, so daß die ins Aceton übergegangenen Ferrimengen der Menge der in der ursprünglichen Lösung vorhandenen Fe^{III}-Ionen entsprechen würden.

Die nachstehenden Versuche wurden immer so ausgeführt, daß in eine mit einem Glasbahn verschließbare Titrierbürette 44 cm³ Aceton gegeben wurde, worauf ich in einem möglichst dünnen Strahle so viel von der zu untersuchenden Ferrisulfatlösung zerfließen ließ, daß das Niveau der Flüssigkeitssäule um 10 cm stieg. Dabei trübte sich das Aceton, wurde aber in der Regel schon nach wenigen Stunden wieder klar. Im unteren Ende der Bürette sammelte sich die unmischbare rotbraune Ferrisulfatlösung an, deren Volumen bestimmt werden konnte. Immer ergab sich für diese eine mit abnehmender Konzentration stetig wachsende Volumsverringerung. Die Ferrisulfatlösung und das darüber stehende Aceton wurden, so gut es ging, getrennt und analysiert.

Zuerst wurden mittelst Aceton auf ihren hydrolytischen Spaltungszustand Lösungen untersucht, die in ihrer chemischen Zusammensetzung jenen nahe standen, welche durch das Stehen der Ferrisulfate im feuchten Raume während 472 Tagen erhalten worden waren. Die Ergebnisse sind übersichtlich in nachstehender Tabelle zusammengefaßt.

Tabelle X.

	Die Verdünnung[1] ging zurück	der Mol.-Quot. $SO_3 : Fe_2O_3$ ging zurück	Differenz	im Aceton waren gelöst: hydrolytisch abgespaltenes SO_3 vom Gesamtgehalt	hydrolytisch abgespaltenes SO_3 berechnet	hydrolytisch abgespaltenes SO_3 beobachtet	Ferrisulfat	Gesamt-SO_3 berechnet	Gesamt-SO_3 beobachtet
Rhomboklas	von 3,7096 auf 0,4786	von 4,000 auf 2,678	1,322	33,07 %	0,4443 g	0,4489 g	Fe_2O_3 = 0,1474 g SO_3 = 0,1973 » Σ = 0,3447 g	0,6416 g	0,6457 g
Coquimbit	von 2,8935 auf 0,4463	von 3,000 auf 2,612	0,388	12,93 %	0,1909 g	0,1903 g	Fe_2O_3 = 0,0748 g SO_3 = 0,0977 » Σ = 0,1725 g	0,2886 g	0,2879 g
Copiapit	von 1,9744 auf 0,3607	von 2,580 auf 2,500	0,080	3,10 %	0,0613 g	0,0654 g	Fe_2O_3 = 0,0340 g SO_3 = 0,0425 » Σ = 0,0765 g	0,1038 g	0,1079 g

1) Unter Verdünnung ist hier die Zahl der Gramme des Lösungsmittels verstanden, in denen ein Gramm Salz gelöst war.

Quantitativ stellt sich der ganze Vorgang annähernd folgendermaßen dar:

Tabelle XI.

	Rhomboklas	Coquimbit	Copiapit
Fe_2O_3	aus 0,6718 g wurden 0,5234 g	aus 0,9840 g wurden 0,9092 g	aus 1,5336 g wurden 1,4996 g
SO_3	» 1,3436 » » 0,6979 »	» 1,4759 » » 1,1880 »	» 1,9784 » » 1,8705 »
H_2O	» 0,6802 » » 0,5299 »	» 0,9961 » » 0,9206 »	» 1,5526 « » 1,5183 »
Σ	aus 2,6156 g wurden 1,7512 g	aus 3,4560 g wurden 3,0178 g	aus 5,0646 g wurden 4,8884 g
Lösungsmittel	aus 10,0000 g wurden 0,8385 g	aus 10,0000 g wurden 1,3438 g	aus 10,0000 g wurden 1,7634 g
Volumen	aus 10 cm³ wurden 2,15 cm³	aus 10 cm³ wurden 2,5 cm³	aus 10 cm³ wurden 3,5 cm³

Zu diesen Zahlen ist zu bemerken, daß die Summen von Σ und Lösungsmittel vor und nach der Behandlung mit Aceton beim Rhomboklas zwar in einem dem Volumen nahezu entsprechenden Verhältnis, nämlich 10 : 2,053 stehen, daß aber dieses Verhältnis beim Coquimbit 10 : 3,241 statt 10 : 2,5, und beim Copiapit 10 : 4,415 statt 10 : 3,5 ist.

Die vorstehenden Versuche reichen nicht hin, um einen Einblick in die sicherlich sehr verwickelten Volums- und Gewichtsbeziehungen bei diesem chemischen Vorgange zu gewinnen, und es muß eine Klarlegung derselben weiteren Versuchen vorbehalten bleiben.

Da die Zusammensetzung des Wasseracetongemisches und auch dessen Menge am Schlusse der Versuche nur geringen Schwankungen unterworfen gewesen sein dürfte, da ja immer gleiche Mengen von Aceton und der wässerigen Ferrisulfatlösung verwendet worden waren, so ist es vorerst schwer verständlich, warum bei den einzelnen Versuchen so ungleiche Mengen von Ferrisulfat in das Wasser-Acetongemische übertraten. Angesichts der Tatsache, daß das Verhältnis von $Fe_2O_3 : SO_3$ im gelösten Anteil nicht konstant ist — es schwankt zwischen 1 : 3,2 beim Copiapit, 1 : 3,7 beim Coquimbit und 1 : 4,5 beim Rhomboklas — also von einer fixen Verbindung zwischen Ferrieisen und Schwefelsäure nicht die Rede sein kann, die Menge der vorhandenen ungebundenen Schwefelsäure aber mit der Menge des gelösten Ferrisulfates steigt, so kann vorerst der Grund für die stärkere Löslichkeit des Ferrisulfates nur in der Quantität der hydrolytisch abgespaltenen Schwefelsäure gesehen werden.

Einen Beleg für die Richtigkeit des Gesagten erbringen die beiden nachstehenden Versuche, die mit zwei Rhomboklasproben gemacht wurden, von denen die eine noch ungefähr 5% ungebundene Schwefelsäure enthielt, während die zweite Probe mit reinem Rhomboklas ausgeführt wurde.

Der mit ungebundener Schwefelsäure verunreinigte Rhomboklas gab bei einer Verdünnung von 1,6896 an das Aceton 0,4639 g Ferrisulfat und

0,9895 g hydrolytisch abgespaltenes SO_3, der reine Rhomboklas bei einer Verdünnung von 1,9350, nur 0,3413 g Ferrisulfat und 0,7018 SO_3 ab. Einem Verhältnis des hydrolytisch abgespaltenen SO_3 von 1,40 : 1 entspricht ein Verhältnis der Ferrisulfatmengen von 1,36 : 1. Es besteht also nahezu Proportionalität.

Für die Zusammensetzung des in Aceton unmischbaren Ferrisulfatrestes ist bei gleicher Ausgangslösung vor allem die Verdünnung derselben Ausschlag gebend. Je verdünnter diese ist, desto basischer ist die restliche Ferrisulfatlösung, was ja bei dem Umstand, daß mit der Verdünnung die Hydrolyse fortschreitet, nicht zu verwundern ist. Bei Rhomboklaslösungen verminderte sich,

wenn die Verdünnung von	0,5850	auf	0,4598 sank,	SO_3/Fe_2O_3 von	4,00	auf	3,32,
» » » »	1,9350	»	0,4378 »	» »	3,98	»	2,74,
» » » »	3,7096	»	0,4786 »	» »	4,00	»	2,67,
» » » »	6,3692	»	0,4957 »	» »	3,98	»	2,61.

Der Quotient SO_3/Fe_2O_3 nähert sich also mit zunehmender Verdünnung immer mehr dem Werte 2,5. Doch wird dieser Wert erst bei einer Verdünnung erreicht, die ich wegen der Schwierigkeiten bei der Beschaffung des Acetons jetzt experimentell nicht feststellen konnte.

Bei basischeren Ausgangslösungen wird jedoch der Wert 2,5 innerhalb der durch die momentanen Verhältnisse gegebenen Versuchsgrenzen nicht nur erreicht, sondern auch unterschritten. So erniedrigte sich,

wenn die Verdünnung v.	1,8289	auf	0,3986 sank,	SO_3/Fe_2O_3 v.	2,73	auf	2,57	(1),
» » » »	4,7925	»	0,3922 »	» »	2,75	»	2,47	(2),
» » » »	8,6900	»	0,4411 »	» »	2,74	»	2,39 u.	(3),
» » » »	7,4760	»	0,4308 »	» »	2,48	»	2,41	(4),
» » » »	13,6199	»	0,4866 »	» »	2,42	»	2,20	(5).

Bei allen bisher mitgeteilten Versuchen mit Aceton ist die Verdünnung der in Aceton unmischbaren Restlösung, mag die der Ausgangslösung noch so verschieden gewesen sein, fast immer gleich und schwankt zwischen 0,3607 und 0,4957. Diese Differenzen sind wohl darauf zurückzuführen, daß während der Zeit, die von der Trennung des unmischbaren Anteiles vom Aceton und der Wägung der für die Analyse bestimmten Menge verstrich und die ja nie ganz gleich gehalten werden konnte, recht ungleiche Mengen der Flüssigkeit — namentlich des Acetons —, verdunsteten. Da bei allen angeführten Versuchen das ursprüngliche Verhältnis des Acetons zur wässerigen Ferrisulfatlösung immer das gleiche war, so scheint der Gehalt der Restlösung an Lösungsmittel — Wasser und Aceton — lediglich von diesem Verhältnis abzuhängen.

Es wurde zu wiederholten Malen beobachtet, daß die ersten Tropfen der Ferrisulfatlösung, die durch das reine Aceton hindurchfielen, undurchsichtig und anscheinend fest waren und der ölige Zustand erst dann eintrat, wenn sich der Wassergehalt des Acetons auf Kosten der Ferrisulfatlösung schon erhöht hatte. In diesem öligen Anteil lösten sich nachträglich die trüben Partien wieder zu einer klaren Lösung auf. Hier sei auch der Beobachtung gedacht, daß Ferrisulfatlösungen, wenn sie lange genug mit hinreichend großen Mengen von Aceton in Berührung blieben, fest wurden.

Das Aceton entzog aber solchen Lösungen nicht allein das restliche Lösungswasser, sondern auch Schwefelsäure, wie nachstehende Versuche belegen.

Eine Rhomboklaslösung (*a*) lieferte, nachdem sie mit Aceton behandelt worden war, die Lösung (*b*). Als diese, ohne verdünnt zu werden, nochmals mit Aceton behandelt worden war, nahm sie die Zusammensetzung *c* an, und als diese Restlösung längere Zeit mit Aceton in Berührung blieb, wurde sie fest und das feste Produkt hatte die Zusammensetzung *d*.

Tabelle XII.

	a	*b*	*c*	*d*
Fe_2O_3	15,75%	18,64%	20,49%	30,44%
SO_3	31,40	30,99	32,86	39,58
H_2O	15,94	18,87	20,74	29,92
Lösungsmittel	36,91	31,50	25,91	—
Verdünnung	0,5850	0,4590	0,3497	—
Mol.-Quot. SO_3/Fe_2O_3	4,00	3,32	3,21	2,60

Aceton wirkt aber auch Schwefelsäure entziehend auf festen Rhomboklas ein, der in Berührung mit jenem seine weiße Farbe in einen gelblichen Farbenton ändert.

§ 88. **Genetische Folgerungen.** Weiter oben war erwähnt worden, daß die ersten anscheinend festen Abscheidungen, welche sich beim Mischen einer Ferrisulfatlösung mit Aceton in einer Titrierröhre bilden, braun sind. Wenn man diese Farbe nicht dem Umstande zuschreiben will, daß diese ersten Abscheidungen Gemenge von festem, gelbem Copiapit und etwas braunroter Restlösung seien, so müßte man aus der Farbenähnlichkeit den Schluß ziehen, daß sie aus Amarantit [$Fe_2S_2O_4$ + 7 aq] bestehen und daß das Endziel der hydrolytischen Spaltung die Bildung dieser Verbindung sei, demnach alle mit Aceton nicht mischbaren Ferrisulfatlösungen Gemenge von Amarantit mit dem nicht hydrolytisch gespaltenen Anteil der Ausgangslösung darstellen. Wenn dies richtig ist, dann würde eine vollkommen

hydrolytisierte Ferrisulfatlösung nur Amarantit und Schwefelsäure enthalten.

Wenn nun eine solche Lösung sich durch Verdunsten wieder konzentriert, so erfolgt wieder die Rückbildung, indem sich Schwefelsäure an das Amarantitmolekül anlagert, und sich je nach der Konzentration der hydrolytisch abgetrennten Schwefelsäure die einzelnen Ferrisulfatmoleküle bilden. Zuerst entsteht, wofür die synthetischen Versuche genug Belege erbrachten, immer der gelbe Copiapit und aus ihm geht dann bei geeigneter Konzentration Rhomboklas und unter besonderen Bedingungen Coquimbit hervor.

Nachstehende Tabelle soll für einige einfachere Beispiele die stöchiometrische Darstellung dieses Vorganges liefern.

Tabelle XIII.

Ausgangslösung	hydrolytisierte Lösung	1. Stadium	2. Stadium	3. Stadium
$Fe_2O_3 : SO_3 = 1 : 4$ $6[Fe_2S_4O_{15}] = Fe_{12}S_{24}O_{90}$	Amarantit und SO_3 $Fe_{12}S_{12}O_{54} + 12 SO_3$	Copiapit und SO_3 $Fe_{12}S_{15}O_{63} + 9 SO_3$	Copiapit und Rhomboklas $Fe_8S_{10}O_{42} + Fe_4S_8O_{24} + 6 SO_3$	Rhomboklas $Fe_{12}S_{24}O_{90}$
$Fe_2O_3 : SO_3 = 1 : 3,3$ $Fe_{12}S_{20}O_{78}$	$Fe_{12}S_{12}O_{54} + 8 SO_3$	$Fe_{12}S_{15}O_{63} + 5 SO_3$	$Fe_8S_{10}O_{42} + Fe_4S_8O_{24} + 2 SO_3$	Coquimbit und Rhomboklas $Fe_8S_{12}O_{48} + Fe_4S$
$Fe_2O_3 : SO_3 = 1 : 3$ $Fe_{12}S_{18}O_{72}$	$Fe_{12}S_{12}O_{54} + 6 SO_3$	$Fe_{12}S_{15}O_{63} + 3 SO_3$	$Fe_8S_{10}O_{42} + Fe_4S_8O_{24}$	—
$Fe_2O_3 : SO_3 = 2,83$ $Fe_{12}S_{17}O_{69}$	$Fe_{12}S_{12}O_{54} + 5 SO_3$	$Fe_{12}S_{15}O_{63} + 2 SO_3$	Copiapit und Coquimbit $Fe_4S_5O_{21} + Fe_8S_{12}O_{48}$	—
$Fe_2O_3 : SO_3 = 2,5$ $Fe_{12}S_{15}O_{63}$	$Fe_{12}S_{12}O_{54} + 3 SO_3$	$Fe_{12}S_{15}O_{63}$	—	—
$Fe_2O_3 : SO_3 = 2,33$ $Fe_{12}S_{14}O_{60}$	$Fe_{12}S_{12}O_{54} + 2 SO_3$	Copiapit und Amarantit $Fe_8S_{10}O_{42} + Fe_4S_4O_{18}$	—	—

Diese Schemata sind durch meine Synthesen, sowie durch die Beobachtungen in der Natur genugsam belegt.

Der Amarantit z. B. findet sich, wenn man von der Paragenese: Amarantit-Kupfervitriol, die Frenzel[1]) von der Grube Salvador in Quetena bei Calama in Chile beschreibt, absieht, immer in Nestern im Copiapit.

Das stabile Nebeneinandervorkommen von Rhomboklas und Copiapit beweisen meine mehr als 10 Jahre alten synthetischen Präparate und das Nebeneinandervorkommen von Coquimbit und Copiapit ergibt sich aus dem Verhalten künstlicher Copiapite, deren Quotient $SO_3/Fe_2O_3 < 3$ und $> 2,5$

1) Tschermak, Min. petr. Mitt. (1890) **11**, 220. Diese Zeitschr. (1893), **21**, 183.

ist, beim Lösen, weil dabei der Coquimbit als weißer schwerlöslicher Rest sichtbar wird. Daß sich der Coquimbit immer später bildet als der Copiapit und Rhomboklas, beweist die Art seines Auftretens in den künstlichen Präparaten. In diesen erscheint er immer in rundlichen glasartigen Kristallgruppen, die sich dadurch scharf von dem trüben Copiapit und Rhomboklas abheben. Diese Kristallgruppen liegen entweder ganz im Copiapit oder an der Grenze zwischen Rhomboklas und Copiapit, nie im Rhomboklas allein, wenn dieser mit Copiapit zusammen vorkommt. Ein kleiner Überschuß von Schwefelsäure über das Verhältnis $Fe_2O_3 : SO_3 = 1 : 3$ in der Ausgangslösung ist, wie nachstehende Reaktionsgleichung zeigt, die Ursache seiner Bildung.

$$Fe_{12}S_{19}O_{75} \rightarrow Fe_{12}S_{12}O_{54} + 7SO_3 \rightarrow Fe_{12}S_{15}O_{63} + 4SO_4 \rightarrow Fe_8S_{10}O_{42} + Fe_4S_5O_{30} +$$

[Copiapit+Schwefels.] [Copiapit+Rhomboklas+

$$+ SO_3 \rightarrow Fe_4S_5O_{21} + Fe_2S_6O_{24} + Fe_4S_8O_{24}.$$

Schwefels.] [Copiapit+Coquimbit+Rhomboklas]

Je größer nun dieser Überschuß an Schwefelsäure ist, desto größer wird auch die Menge des Coquimbites sein, und wenn $Fe_2O_3 : SO_3 = 1 : 3,\dot{3}$ geworden ist, verschwindet der Copiapit gänzlich.

Ist aber der Quotient SO_3/Fe_2O_3 kleiner als 3 etwa $1 : 2,8\dot{3}$, so scheint sich überhaupt kein Rhomboklas mehr zu bilden, sondern nur Coquimbit, wie nachfolgende Reaktionsgleichung vor Augen führen soll.

$$Fe_{12}S_{17}O_{69} \rightarrow Fe_{12}S_{12}O_{54} + 5SO_3 \rightarrow Fe_{12}S_{15}O_{63} + 2SO_3 \rightarrow Se_4S_5O_{21} + Fe_8S_{12}O_{48}.$$

[Copiapit+Coquimbit]

Die Annahme, daß auch in diesem Falle zuerst Rhomboklas und dann erst aus ihm und dem Restsulfat Coquimbit entstehen, begegnet großen stöchiometrischen Schwierigkeiten, ist aber auch bei der Stabilität der Assoziation Copiapit-Rhomboklas sehr unwahrscheinlich.

Auffallend ist, daß die Verbindung $Fe_2S_2O_9$, wenn sie bei der Hydrolyse entsteht, selbst in großen Verdünnungen beständig ist, während sie, sobald sie durch Oxydation einer Ferrisulfatlösung erzeugt wird, selbst im konzentrierten Zustande rasch zerfällt. Den Grund dieser Ungleichheit im Verhalten glaube ich im Vorhandensein ungebundener Schwefelsäure im ersten Falle und dem anfänglichen Fehlen derselben im andern Falle sehen zu sollen. Erst wenn hier durch den teilweisen Zerfall der in der Lösung vorhandenen $Fe_2S_2O_9$-Moleküle in einen im Wasser unlöslichen an Schwefelsäure ärmeren Anteil — vielleicht Utahit $(HO)_4Fe_2(SO)_4$ — die nötige Menge ungebundener Schwefelsäure geliefert worden ist, können die noch übrig gebliebenen $Fe_2S_2O_9$-Moleküle in der Lösung bestehen.

Dieselbe Wirkung wie freie Schwefelsäure scheinen auch Lösungsgenossen auszuüben. Denn nur so ließe sich erklären, warum eine Eisen-

vitriollösung, die sich langsam an der Luft oxydiert, anfangs klar bleibt und sich erst später trübt.

Ob die hydrolytische Spaltung der Ferrisulfate immer sofort zur Bildung des Moleküles $Fe_2S_2O_9$ führt, oder ob sich nicht wenigstens bei den saureren Ferrisulfaten als Zwischenstufe die Bildung des Copiapitmoleküles einschaltet, ist auf Grund des vorliegenden Tatsachenmateriales nicht zu entscheiden. Meiner Meinung nach dürfte dies unter gewissen Bedingungen geschehen und besonders scheint mir das bei der Lösung von Coquimbit im Wasser einzutreten.

Die Schwerlöslichkeit des Coquimbites steht nämlich in direktem Widerspruch mit der Zusammensetzung der Abtropfflüssigkeit. Jene würde nämlich verlangen, daß der Wassergehalt seiner Abtropfflüssigkeit um vieles größer sei, als derjenige der Abtropfflüssigkeiten des Rhomboklases und Copiapites. Tatsächlich aber steht derselbe in der Mitte zwischen beiden.

Die Schwerlöslichkeit des Coquimbites tritt besonders auffällig in Erscheinung, wenn man versucht, aus Coquimbit und Wasser Lösungen herzustellen, die gewissen Stadien der Lösungsprodukte im feuchten Raume entsprechen. Als z. B. 3,5 g Coquimbit und 5,2680 g Wasser zusammengebracht wurden, d. i. in jenem Verhältnis, wie in der Lösung, die mit dem Rhomboklas- bzw. Copiapitlösung (S. 365) gleiche Dampfspannung hatte, verstrichen mehr als vier Wochen, bis der letzte Rest des Coquimbites gelöst war, obwohl die Lösung täglich durchgeschüttelt und das verdunstete Wasser täglich ersetzt wurde.

Wenn nun die schon früher ausgesprochene Meinung, daß Coquimbit in Rhomboklas und Copiapit zerfällt, richtig ist, so müßte jedes Gramm Coquimbit vorerst in 0,3794 g Rhomboklas und 0,6206 g Copiapit zerfallen. Berechnet man unter Zugrundelegung der für die Abtropfflüssigkeiten des Rhomboklases und des Copiapites gefundenen Mengen des Lösungswassers die Mengen Wasser, die obige durch Zerfall des Coquimbites entstandenen Rhomboklas- bzw. Copiapitquanten benötigen, so erhält man für die 0,3794 g Rhomboklas 0,2338 g H_2O und für die 0,6206 g Copiapit 0,3209 g H_2O, also im ganzen 0,5547 g H_2O, welche Zahl um 0,0228 g, d. i. ungefähr 4% kleiner ist, als der beobachtete Wert 0,5775 g. Dieser Unterschied würde fast ganz verschwinden, wenn man die Formel der Abtropfflüssigkeit des Coquimbites mit $Fe_2S_3O_{12} + 26{,}3\ H_2O$ statt des Mittelwertes $Fe_2S_3O_{12} + 27$ aq in Rechnung stellte.

§ 89. **Das Verhalten von Sulfatgemengen im feuchten Raume.** Anschließend an die eben mitgeteilten Versuche über das Verhalten der drei Ferrisulfate habe ich gleiche Versuche mit Sulfatgemengen angestellt, die durch Eintrocknen von Lösungen, deren Zusammensetzung der Formel $Fe_2S_3O_{12} + x$ aq nahe kamen, entstanden sind.

1. Den ersten Versuch machte ich mit einem erst wenige Wochen alten Präparat. In der anfänglich vollkommen gleichmäßig gelben Masse waren schon ausgedehnte Partien von weißer Farbe entstanden und zwar namentlich dort, wo der Trockenrückstand am Glase anlag und dort, wo derselbe direkt mit der Luft in Berührung war. Die Oberfläche des Kuchens war rauh und knospig, wie es die künstlichen Copiapitmassen zumeist sind.

Wenn man ein Stück dieser Substanz, die mit dem Buchstaben A in Hinkunft bezeichnet werden soll, in Wasser legte, so lösten sich zuerst die weißen Krusten und Knötchen und dann das gelbe Salz. Wirth und Bakke sind im Gegensatze zu mir der Ansicht, daß das weiße Salz normales Ferrisulfat sei, während ich es als Rhomboklas anspreche. Für meine Ansicht kann ich, ganz abgesehen von dem morphologischen Momente, die hier wieder ganz klar vor die Augen tretende leichte Löslichkeit des weißen Bestandteiles anführen. Der Coquimbit, der infolge seiner Schwerlöslichkeit erst nach dem Auflösen des gelben Copiapites hätte sichtbar werden können, war in diesen Präparaten, wenn überhaupt vorhanden, höchstens in ganz verschwindenden Mengen zugegen.

Im feuchten Raume zog gleichfalls die weiße Substanz zuerst Wasser an und zerfloß. Im weiteren Verlaufe der Einwirkung wurde die ganze Masse zu einem gelben Brei, der schließlich die Trichterröhre so verlegte, daß sich die Lösung, die nicht schnell genug abtropfen konnte, im Trichter selbst ansammelte.

In nachstehender Tabelle gebe ich in dem einen Teile die Ergebnisse der Analysen der verschiedenen Abtropfflüssigkeiten, in anderem Teile die Zusammensetzung der über dem gelben Brei stehenden Mutterlauge wieder.

Tabelle XIV.

Versuchsdauer	Abtropfflüssigkeit				Versuchsdauer [1]	Mutterlauge im Trichter			
	Fe_2O_3	SO_3	H_2O	$Fe_2O_3:SO_3:H_2O$		Fe_2O_3	SO_3	H_2O	$Fe_2O_3:SO_3:H_2O$
0 Tage	12,93 %	30,54 %	56,33 %	1 : 4,72 : 38,87		—	—	—	
3 »	12,69	29,26	58,05	1 : 4,61 : 40,67		—	—	—	
7 »	14,00	30,02	55,98	1 : 4,29 : 35,53		—	—	—	
12 »	15,51	26,34	58,15	1 : 3,39 : 33,30	nach 3 Tagen	16,31 %	24,15 %	59,54 %	1 : 2,96 : 32,43
17 »	16,64	25,47	57,89	1 : 3,06 : 30,73	» 2 »	15,97	23,45	60,58	1 : 2,96 : 33,72
25 »	16,99	24,53	58,48	1 : 2,89 : 30,65	» 1 »	15,56	22,71	61,73	1 : 2,91 : 35,36
38 »	17,90	24,58	57,52	1 : 2,77 : 28,53	» 4 »	14,88	21,25	63,87	1 : 2,86 : 38,14

Nachdem am Trichter alles gelöst war, enthielt die abgetropfte Flüssigkeit

$$Fe_2O_3 = 15,84\,\%,\ SO_3 = 21,96\,\%,\ H_2O = 62,20\,\% \text{ und}$$

$$Fe_2O_3 : SO_3 : H_2O = 1 : 2,77 : 34,90.$$

1) Die hier angeführten Analysen wurden mit Lösungen ausgeführt, die um die in dieser Kolumne angegebene Spanne Zeit später dem Trichter entnommen wurden, als die danebenstehende Abtropfflüssigkeit.

Darnach war 1 g Substanz in 0,8574 g Flüssigkeit gelöst. Als diese Lösung mit Aceton, wie üblich, behandelt worden war, enthielt der unmischbare Rest:

$$Fe_2O_3 = 19{,}33\,\%,\ SO_3 = 26{,}06\,\%,\ H_2O = 54{,}61\,\% \text{ und}$$
$$Fe_2O_3 : SO_3 : H_2O = 1 : 2{,}70 : 26{,}70.$$

Es war jetzt 1 g Substanz in 0,5394 g Lösungsmittel gelöst. Die hydrolytische Spaltung der Lösung war sehr gering, da nur $\frac{1}{40}$ der Schwefelsäure in den hydrolytischen Zustand übergegangen war.

An dieser Versuchsreihe fällt vor allem ihre Ähnlichkeit mit der freie Schwefelsäure enthaltenden Rhomboklasprobe (S. 359) auf. Hier wie dort enthält die erste Abtropfflüssigkeit einen bedeutenden Überschuß an Schwefelsäure, der aber nach dem 7. Tage verschwindet, und es scheint daher die Annahme berechtigt, daß in diesem Ferrisulfatgemenge noch ungebundene Schwefelsäure vorhanden war, somit ein chemisches Gleichgewicht sich noch nicht eingestellt hat.

2. Für die zweite Versuchsreihe wurde ein mehr als 10 Jahre altes Präparat — ich bezeichne es künftighin mit *B* — genommen, dessen Ober- und Unterseite von einer weißen Kruste gebildet wurde, die sich stellenweise kammartig abhob, während die Mitte aus ölgrünem Copiapit bestand. Die gesonderte Untersuchung des gelben und weißen Anteiles ergab, daß letzterer neben Rhomboklas auch etwas Coquimbit enthielt, der beim Auflösen in Wasser in schönen hexagonalen Blättchen zurückblieb. Beim Auflösen des gelben Anteiles war die Menge des schwerlöslichen Rückstandes sehr gering. Derselbe bestand aus isotropen Schuppen ohne kristallographische Begrenzung. Da eine mechanische Zerkleinerung nicht stattgefunden hat, so kann der Mangel einer deutlichen Kristallgestalt im Rückstand nur dem Lösungsakte zur Last gelegt werden, der beim gelben Anteil etwas länger dauerte und daher auch erfolgreicher auf den Coquimbit einwirken konnte, als im weißen Anteil.

Im feuchten Raume wurde auch hier das weiße Salz zuerst feucht und verschwand allmählich zuerst an den oberen, dann an den unteren Teilen des zum Versuch verwendeten Stückes. Gleichzeitig wurden im Copiapit Hohlräume in Spaltenform sichtbar, ein Beweis dafür, daß das leicht zerfließliche Salz nicht allein an der Oberfläche, sondern auch im Innern des ölgrünen Anteils vorhanden war. Dort, wo das weiße Salz verschwand, erschienen weiße Krusten, die sich unter dem Mikroskop als Coquimbit erwiesen. Sobald der Rhomboklas verschwunden war, nahm die wasseranziehende Kraft der restlichen Substanz bedeutend ab. Während früher in 2 bis 4 Tagen leicht 3 bis 4 g Abtropfflüssigkeit erhalten werden konnten, vergingen später bis 5 Tage, bis 1 g Flüssigkeit abgetropft war. Ja zuletzt schien die Substanz im Trichter selbst im feuchten Raume wieder eintrocknen zu wollen. Bis dahin befand sich dieselbe mit Wasser zusammen unter

einer schlechtschließenden Glasglocke. Erst als der Verschluß durch Wasser dicht gemacht worden war, wurde der Verflüssigungsvorgang wieder lebhafter. Zum Schlusse wurde auch hier die ganze Substanz zu einem gelben Brei, der, wie bei der Substanz *A*, den Trichter fast ganz verstopfte.

Die Ergebnisse dieser Versuchsreihe enthält nachstehende Tabelle XV.

Tabelle XV.

Nr.	Zeit in Tagen	Zusammensetzung der Abtropfflüssigkeit				Vergleichswerte
		Fe_2O_3	SO_3	H_2O	$Fe_2O_3:SO_3:H_2O$	
1	—	15,10%	31,12%	53,78%	1: 4,15 : 31,79	
2	5	14,19	30,57	55,24	1: 4,31 : 34,60	
3	9	14,07	31,26	54,67	1: 4,43 : 34,51	
4	12	14,56	30,98	54,46	1: 4,25 : 33,25	1 : 4,18 : 32,50 [Tab. IV. 7]
5	15	15,06	31,02	53,92	1: 4,13 : 31,87	1 : 3,96 : 30,51 [Tab. V. 2]
6[1]	19	—	—	—	1: 3,71	
7	24	16,21	27,42	56,37	1: 3,40 : 31,01	
8	31	15,21	26,60	57,89	1: 3,43 : 33,16	
9	39	17,04	25,99	56,97	1: 3,05 : 29,61	1 : 3,00 : 29,59 [Tab. VI. 7]
10	46	18,16	26,90	55,90	1: 2,95 : 27,39	
11	67	19,10	25,49	55,41	1: 2,68 : 26,48	
						1 : 2,59 : 23,86 [Tab. VII. 1.]

Diese Versuchsergebnisse sind mit den früher mitgeteilten in voller Übereinstimmung, wie die beigefügten Vergleichswerte zeigen. Auch bei dieser Versuchsreihe tritt, wie bei den vorhergehenden, ein Schwefelsäureüberschuß in Erscheinung, aber, während er dort sofort mit voller Größe einsetzt und sich nachher allmählich verringert, ist er hier anfangs gering, erreicht nach 9 Tagen ein Maximum und nimmt allmählich wieder ab, um nach 15 Tagen wieder zu verschwinden.

Deshalb kann die Annahme: dieses Präparat *B* enthalte ebenso wie das Präparat *A* ungebundene Schwefelsäure, für Erklärung dieses Verhaltens nicht genügen, sondern das Auftreten des Schwefelsäureüberschusses kann nur eine Folge einer Reaktion sein, die sich zwischen dem ersten Verflüssigungsprodukt und den noch festen Bestandteilen des Sulfatgemenges abgespielt hat.

Um Klarheit in diesen Vorgang zu bringen, stellte ich einige Versuche derart an, daß die Abtropfflüssigkeit des einen Ferrisulfates auf ein anderes Ferrisulfat, das in fester Form vorlag, einwirken konnte. Zu diesem Behufe wurde das eine Ferrisulfat in einen Trichter gebracht, dessen Röhre leicht mit Glaswolle verstopft war. Dieser Trichter stak in einer weiteren Glasröhre, deren unterer engerer Teil ebenfalls mit Glaswolle verschlossen

1) Durch Versehen wurden beim Einwiegen der Substanz die Gewichte von der Wage weggenommen, bevor sie aufgeschrieben worden waren, weshalb die Berechnung der Prozente hier unmöglich wurde.

war und in der sich dann das zweite Ferrisulfat befand. Der ganze Apparat mündete in einen Erlenmayerkolben. Wenn nun das Ganze in den feuchten Raum gebracht wurde, verflüssigte sich das Ferrisulfat am Trichter, die Abtropfflüssigkeit befeuchtete das andere Ferrisulfat in der Röhre und floß dann in den Erlenmayerkolben ab. Wenn eine Reaktion stattfand, so mußte dies die Zusammensetzung der Abtropfflüssigkeit im Erlenmayerkolben offenbaren.

1. Versuchsreihe: Rhomboklas-Copiapit. Die Ergebnisse dieser Versuchsreihe enthält nachstehende Tabelle XVI.

Tabelle XVI.

Nr.	Zeit in Tagen	Zusammensetzung der Abtropfflüssigkeit			
		Fe_2O_3	SO_3	H_2O	$Fe_2O_3:SO_3:H_2O$
1	—	16,53 %	27,35 %	56,12 %	1 : 3,32 : 30,29
2	1	14,86	29,23	55,91	1 : 3,96 : 33,58
3	3	15,04	30,03	54,93	1 : 4,00 : 32,47
4	6	15,01	30,26	54,73	1 : 4,02 : 32,42
5	10	14,84	29,71	55,45	1 : 4,00 : 32,33
6	16	14,79	29,90	55,31	1 : 4,04 : 33,22
7	28	14,36	28,30	57,34	1 : 3,94 : 35,54
8	52	12,47	25,20	62,33	1 : 4,04 : 44,46
9	73	16,21	30,19	53,60	1 : 3,72 : 29,40
10	88	18,28	29,13	52,69	1 : 3,19 : 25,63

Mit Ausnahme der Analyse Nr. 1, bei welcher der Molekularquotient SO_3/Fe_2O_3 kleiner ist, als der des Rhomboklases, ist die Zusammensetzung der Abtropfflüssigkeit bis zum 52. Tage immer die einer Rhomboklaslösung wie in Tabelle V, nur ist der Wassergehalt etwas größer. Es ist demnach sicher, daß die Vermehrung der Schwefelsäure in den ersten Nummern der Versuchsreihe mit dem alten Rhomboklas-Coquimbit-Copiapitgemenge nicht auf Rechnung einer chemischen Einwirkung der Rhomboklaslösung auf Copiapit zu setzen ist. Ferner beweist dieser Versuch, daß fester Copiapit neben einer Rhomboklaslösung bestehen kann.

2. Versuchsreihe: Rhomboklas-Coquimbit. Die Ergebnisse dieser Versuchsreihe enthält die Tabelle XVII. Es wurde zu derselben künstlicher Rhomboklas und ein Stück natürlichen Coquimbites verwendet.

Tabelle XVII.

Nr.	Versuchsdauer in Tagen	Zusammensetzung der Abtropfflüssigkeit			
		Fe_2O_3	SO_3	H_2O	$Fe_2O_3:SO_3:H_2O$
1	—	15,25 %	30,65 %	54,10 %	1 : 4,02 : 31,54
2	3	15,47	31,05	53,48	1 : 4,02 : 30,73
3	6	15,41	30,83	53,76	1 : 4,00 : 30,87
4	12	15,37	30,78	53,85	1 : 4,00 : 31,17
5	16	15,40	30,87	53,73	1 : 4,01 : 30,98
6	44	15,14	30,34	54,52	1 : 4,00 : 32,02

Aus dieser Versuchsreihe ergibt sich, daß die Abtropfflüssigkeit des Rhomboklases ebenfalls nicht auf den festen Coquimbit reagiert.

3. Versuchsreihe: Coquimbit-Copiapit. Die Ergebnisse dieser Versuchsreihe enthält nachstehende Tabelle XVIII.

Tabelle XVIII.

Nr.	Versuchsdauer in Tagen	Zusammensetzung der Abtropfflüssigkeit			
		Fe_2O_3	SO_3	H_2O	$Fe_2O_3:SO_3:H_2O$
1	—	14,80 %	27,88 %	57,32 %	1 : 3,77 : 34,43
2	6	17,02	27,89	55,09	1 : 3,27 : 28,76
3	13	17,97	27,87	54,16	1 : 3,10 : 26,79
4	—	17,39	27,19	55,42	1 : 3,12 : 28,32
5	8	18,44	27,46	54,10	1 : 2,98 : 26,09

Zu dieser Versuchsreihe ist vorerst zu bemerken, daß sie zwischen 3 und 4 durch die Sommerferien 1918 unterbrochen und im Herbste mit Versuch 4 neu aufgenommen wurde. Da der Coquimbit, der sich auf dem Trichter in der feuchten Atmosphäre verflüssigte, rein war, so kann der Schwefelsäureüberschuß in der Abtropfflüssigkeit, dessen Auftreten durch Kontrollversuche bestätigt wurde, nur einer chemischen Reaktion zwischen der Coquimbitlösung und dem festen Copiapit seine Entstehung verdanken. Worin diese Reaktion besteht, werden spätere Versuche hoffentlich zeigen. Bemerkenswert ist an obigen Ergebnissen, daß, während der Schwefelsäuregehalt in allen Versuchen nahezu konstant und gleich dem der normalen Coquimbitabtropfflüssigkeit ist, das Eisenoxyd schwankt. So gewinnt es den Anschein, als ob der feste Copiapit der Coquimbitabtropfflüssigkeit nur das Eisenoxyd entziehen würde, was aber sicherlich nicht der Wirklichkeit entspricht.

Wenn auch dieses Kapitel der Verhältnisse wegen abgeschlossen werden muß, ohne eine vollständige Erklärung für die Auflösungserscheinung von Ferrisulfatgemengen zu geben, so hat die vorstehende Untersuchung, was ja ihr anfänglicher Zweck war, doch den Nachweis erbracht, daß, wenn ein Gemenge von Rhomboklas und Copiapit der Einwirkung feuchter Luft überlassen wird, der Rhomboklas zuerst weggelöst wird, und somit ist der Zweifel über die Richtigkeit meiner früheren Beobachtungen, dem Wirth und Bakke Ausdruck gaben, vollkommen unbegründet.

20. Die Verbindung $[(HO)Fe]_2[SO_4H]_4$.

§ 90. Ihre kristallographischen und chemischen Eigenschaften. Schon in meiner ersten Arbeit über das Ferritetrasulfat[1]) habe ich die

1) Diese Zeitschrift (1902), **35**, 352.

Beobachtung mitgeteilt, daß die rhombischen Blättchen dieser Verbindung beim Erhitzen auf 80°—100° ihre starke Doppelbrechung verlieren und isotrop werden und daß gleichzeitig im Präparat neben den rhombischen auch hexagonale Kriställchen erscheinen. Ich war damals nicht in der Lage sicher zu stellen, ob diese neue Kristalltracht für die Verbindung $Fe_2S_4O_{15} + 3$ aq bzw. $[(HO)Fe]_2[SO_4H]_4$ typisch sei, oder ob auch hier nur Pseudomorphosen dieser Verbindung nach dem pseudohexagonalen wasserreicheren Tetrasulfat vorlagen. Daß diese Gebilde stofflich der genannten Verbindung zugehörten, war über alle Zweifel erhaben, weil ja doch das neunfach gewässerte Tetrasulfat bei den eben angegebenen Temperaturen die 6 Moleküle Kristallwasser schon längst restlos abgegeben haben mußte.

Die gleiche Substanz hatte auch Recoura[1]) in den Händen gehabt. Er sagt von ihr, daß sie sowohl in Wasser, wie auch in Alkohol viel leichter löslich sei als das dem Rhomboklas entsprechende Salz. Mikroskopisch hat Recoura diese Verbindung ebensowenig untersucht, wie die übrigen von ihm künstlich hergestellten Ferrisulfate.

Im Jahre 1917 erhielt ich die gleiche Substanz durch einen Zufall in besseren Kristallen wieder. Ich hatte eine mit überschüssiger Schwefelsäure versetzte Eisenvitriollösung im Trockenschrank bei Temperaturen um 80° eingeengt. Nachdem der größte Teil des Ferrosulfates auskristallisiert war, bildeten sich in der Mutterlauge, die durch die nicht zu verhindernde spontane Oxydation des Ferroeisens ferrieisenhaltend geworden war, größere sechsseitige blättchenförmige Kristalle von blaßroter Farbe, die unter dem Mikroskop anscheinend die Kombination eines Rhomboeders mit der Basisfläche darstellten. Selten waren rhombische Tafeln mit einem Prismenwinkel von 60°. Goniometrische Winkelmessungen konnten nicht ausgeführt werden, einmal wegen der großen Dünne der Kriställchen und dann auch wegen ihrer geringen Härte, die Deformationen derselben beim Anfassen unvermeidlich machte.

Optisch waren die Kriställchen komplizierte Drillinge einer sehr schwach doppeltbrechenden, optisch negativen, zweiachsigen Substanz mit einem kleinen und wie es schien, nicht ganz konstanten Achsenwinkel. Unter Zuhilfenahme der Schwarzmannschen Achsenwinkelskala konnte EE zu 20°—28° ermittelt werden.

Um Substanz für die chemische Analyse zu gewinnen, wurde das Material auf einen rasch filtrierenden Trichter, dessen Röhre mit Glaswolle leicht verstopft war, gesammelt und mit Alkohol gewaschen. Da das Salz aus Luft Feuchtigkeit aufnahm, war ich genötigt, das Analysenmaterial noch feucht auf die Wage zu bringen und den Augenblick abzuwarten, wo sich die Gewichtsabnahme infolge der Verdunstung des Alkohols in eine Gewichts-

1) l. c.

zunahme auf Grund der Wasserabsorption umwandelte. Dieses niedrigste Gewicht wurde dann der Berechnung der Analyse zugrunde gelegt. Das Präparat enthielt:

	Prozente	Molekül. Quotient.	Mol. Verh.	Annahme I Szomolnokit	Annahme I Rest	Annahme II $Fe_2S_4O_{15}$+3aq	Annahme II $FeSO_4$+aq	Annahme II $Fe[SO_4H]_2$	Annahme II Summe
FeO =	4,89	0,068	1	0,068	—	—	0,014	0,054	0,068
Fe_2O_3 =	25,13	0,157	2,31	—	0,157	0,157	—	—	0,157
SO_3	59,70	0,746	10,97	0,068	0,678	0,628	0,014	0,108	0,750
H_2O	10,20	0,571	8,40	0,068	0,503	0,471	0,014	0,054	0,539
—	100,00	—	—	—	—	—	—	—	—

Das spezifische Gewicht, in Methylenjodid bestimmt, betrug 2,549.

Diese Analysenergebnisse lassen nun eine mehrfache Deutung zu.

1. Da in der Mutterlauge FeO vorhanden war, könnte man mit Rücksicht auf den großen Schwefelsäureüberschuß in derselben annehmen, daß das Ferroeisen als Szomolnokit $[Fe(HO)][SO_4H]$ dem Ferrisulfat beigemengt sei. Eine auf dieser Annahme fußende Berechnung der Analyse führt aber zu dem für das Ferrisulfat unwahrscheinlichen Verhältnis

$$Fe_2O_3 : SO_3 : H_2O = 1 : 4,31 : 3,20.$$

2. Bessere Ergebnisse erlangt man, wenn man nur die Eisenatome ohne Rücksicht auf deren Oxydationsstufe der Berechnung zu grunde legt. Es ist nämlich dann

$$Fe : SO_3 : H_2O = 5,62 : 10,97 : 8,40 \text{ oder nahezu gleich } 1 : 2 : 1,5.$$

Darnach würden analoge Ferro- oder Ferrisulfate in Mischung vorliegen. Die Formel des Ferrisalzes wäre dann $Fe_2S_4O_{15} + 3$ aq oder $HO{-}Fe{<}^{SO_4H}_{SO_4H}$, die des Ferrosalzes müßte $FeS_2O_7 + 1\frac{1}{2}$ aq oder $Fe{<}^{SO_4H}_{SO_4H} + \frac{1}{2}$ aq geschrieben werden. Diese Formel ist aber keinesfalls richtig und dürfte eher $Fe{<}^{SO_4H}_{SO_4H}$ zu lauten haben. Die letztere Verbindung erhielt zuerst Bolas[1]), als er eine konzentrierte Eisenvitriollösung in ungewässerte Schwefelsäure eintropfen ließ, und später auch F. B. Kenrick[2]).

1) Soc. **27**, 212, An. **172**, 107. J. 1874, 267.

2) Journ. of phys. Chem. 12, 699. F. B. Kenrick hatte die Stabilitätsfelder der Ferrosulfate in schwefelsäurehaltender Mutterlauge zu bestimmen versucht und gefunden, daß in Mutterlaugen, in denen:

$SO_3 : H_2O = 1 : (2,186—7,93) = 43,94—82,17\%$ H_2SO_4 die Verbindung $[Fe(HO)][SO_4H]$,

$SO_3 : H_2O = 1 : (1,637—2,186) = 82,17—89,08\%$ H_2SO_4 die Verbindung $(FeO)_2(SO_3)_3 + 2$ aq,

Der bei dieser Austeilung der Bestandteile sich ergebende Überschuß an Wasser beträgt nur 0,58%, und derselbe könnte ohne weiteres auf Rechnung der Wasserabsorption gesetzt werden, die ja das Ferrisalz im hohen Maße auszeichnet. Anders ist es mit dem Schwefelsäureabgang von 1,44%. Dieser ist zu groß, als daß er unberücksichtigt bleiben könnte. Daher ist es sehr wahrscheinlich, daß neben dem Ferrodisulfat $(HSO_4)_2\overset{II}{Fe}$ auch noch der Szomolnokit $(HSO_4)Fe(HO)$ vorhanden ist. Die Menge des Szomolnokites würde 3,06% gegen 12,50% Ferridisulfat betragen.

Meine weiteren Versuche zielten nun darauf ab, die reine Ferriverbindung im gut kristallisierten Zustande zu erhalten. Zu diesem Behufe löste ich Rhomboklas in Wasser auf und setzte viel überschüssige Schwefelsäure hinzu. Dann stellte ich das Ganze in einen auf 80° vorgewärmten, möglichst konstant gehaltenen Trockenschrank und ließ abdunsten. Das auf diesem Wege erhaltene kristalline Produkt bestand aus äußerst schwach doppeltbrechenden bald hexagonalen, bald trigonalen Blättchen mit der gleichen Drillingsstruktur, wie sie das frühere beschriebene Präparat, das in Hinkunft mit *A* bezeichnet werden soll, zeigte. Der optische Achsenwinkel an den Drillingskristallen schwankte zwischen 23½° und 26½°. Ganz einheitlich auslöschende Blättchen gaben für *EE* den Wert 20°.

$SO_3 : H_2O = 1 : (1,595 - 1,637) = 89,08—90,51\,\%\ H_2SO_4$ die Verbindung $(FeO)\,(SO_3)_2 + aq$,

$SO_3 : H_2O = 1 : (1,122—1,342) = 94,08—97,81\,\%\ H_2SO_4$ die Verbindung $(FeO)\,(SO_3)_4 + 3\,aq$ als Bodenkörper stabil ist.

Aus stöchiometrischen Gründen scheint mir jedoch, daß nur die Verbindung $(FeO)\,(SO_3)_2 + aq = Fe{<}^{SO_4H}_{SO_4H}$ allein als chemisches Individuum angesehen werden darf. Die Verbindung $(FeO)_2(SO_4)_3 + 2\,aq$ könnte als ein Gemenge des Ferrodisulfates mit dem Szomolnokit, weil $Fe(HO)SO_4H + Fe(SO_4H) = (FeO)_2(SO_4)_3 + 2\,aq$, aufgefaßt werden und die Verbindung $(FeO)(SO_4)_4 + 3\,aq$ gestattet die Zerlegung in $Fe(SO_4H)_2 + [H_2SO_4]_2$.

Das Ferrodisulfat wäre ein Analogon zum entwässerten Ferridisulfat $(HO)\overset{III}{Fe}(SO_4H)$ und könnte ebenfalls wie diese als komplexe Säure aufgefaßt werden, deren Salz dann die Verbindung $Fe(SO_4)_2K_2 + 6\,aq$ darstellen würde. Dem Szomolnokit, der durch Hydrolyse aus dem Disulfat abgeleitet werden kann, $Fe(SO_4)H_2 + aq = (HO)Fe(SO_4H) + H_2SO_4$, entspräche dann die Verbindung $(HO)_2\overset{III}{Fe}(SO_4H)$, die im teilweise entwässerten Fibroferrit vorliegen würde. Im nachstehenden folgt eine Zusammenstellung der analogen Verbindungen:

$(HO)\overset{III}{Fe}(SO_4H)_2$	$(HO)_2\overset{III}{Fe}(SO_4H)$	$(HO)_2\overset{III}{Fe}(SO_4H) + 3\,aq$	$(HO)Fe(SO_4)_2Na_2 + 3\,aq$
—	—	Fibroferrit	Sideronatrit.
$\overset{II}{Fe}(SO_4H)_2$	$(HO)\overset{II}{Fe}(SO_4H)$	$(HO)\overset{II}{Fe}(SO_4H) + 6\,aq$	$Fe(SO_4)_2K_2 + 6\,aq$
	Szomolnokit	Eisenvitriol	künstlich.

Auch dieses mit *B* bezeichnete Präparat nahm Wasser aus der Luft auf und zwar über Nacht bis 6,63%, Es enthielt auf das niedrigste Gewicht bezogen:

Fe_2O_3	= 29,09%	Mol.-Quot.	0,181	Mol.-Verh.	1,
SO_3	= 58,16	»	0,727	»	4,02,
H_2O	= 12,75	»	0,708	»	3,91.

Dieses Präparat entspricht der früher angenommenen Formel bis auf den Wassergehalt, der 3,91 Moleküle statt 3 Molekülen beträgt. Der Grund dieser Abweichung kann auch hier nur darin liegen, daß die beiden Vorgänge: Alkoholverdunstung und Wasseraufnahme nicht nacheinander einsetzen, sondern nebeneinander verlaufen, so daß im Augenblick, wo die Substanz das niedrigste Gewicht besitzt, wohl aller Alkohol verdunstet, aber auch schon etwas Wasser aufgenommen worden ist.

Um nun in dieser Frage Klarheit zu gewinnen, wurde von einem Präparate, das nicht mit Alkohol, sondern mit Aceton gewaschen worden war, ein Teil noch feucht sofort auf die Wage gebracht (Substanz *C*) und nach dem Einstellen auf das niedrigste Gewicht analysiert, ein anderer Teil wurde noch feucht in einen Exsikkator gegeben und darin mehrere Wochen gelassen (Substanz *D*). Hierbei war der Geruch nach Aceton vollkommen verschwunden. Die Zusammensetzung beider Substanzen war:

	C					*D*				
Fe_2O_3	28,75%	Mol.-Quot.	0,1797	Mol.-Verh.	1	29,76%	Mol.-Quot.	0,1860	Mol.-Verh.	1
SO_3	58,66	»	0,7332	»	4,08	59,91	»	0,7489	»	4,03
H_2O	12,59	»	0,6994	»	3,89	10,33	»	0,5739	»	3,08

Während also die Substanz *D*, der die Möglichkeit, Wasser aufzunehmen, durch das Einstellen in den Exsikkator verwehrt worden war, vollkommen der theoretischen Zusammensetzung $Fe_2S_4O_{15} + 3$ aq entspricht, weist die Substanz *C*, deren Aceton frei in die feuchte Zimmerluft entwich, einen höheren Wassergehalt auf, ein Beleg für die Richtigkeit der Behauptung, daß Acetonverdunstung und Wasserabsorption nebeneinander verlaufen.

Die Substanz *C* nahm in Zeitabschnitten von je 24 Stunden aus der Luft auf:

1. 0,0562 g	3. 0,0060 g	5. 0,0030 g	7. 0,0014 g
2. 0,0248 »	4. 0,0020 »	6. 0,0016 »	8. 0,0003 »

Dann blieb sie durch dreimal 24 Stunden gewichtskonstant. Die Gesamtwasseraufnahme betrug 0,0953 g = 12,14%. Das Molekularverhältnis $Fe_2O_3 : SO_3 : H_2O$ war jetzt 1 : 4,08 : 7,64. Es war also nicht die ganze für die Umwandlung zu Rhomboklas notwendige Wassermenge, das sind 9 Moleküle, aufgenommen worden. Der Umstand, daß die Wasseraufnahme, die

in den ersten 48 Stunden ziemlich groß ist — es wurden mehr als $\frac{5}{6}$ des Wassers aufgenommen — später allmählich ausklingt, läßt vermuten, daß sich auf der Oberfläche der Kristalle eine dünne Schicht von Rhomboklas bildet, die die weitere Wasseraufnahme zuerst erschwert und zuletzt ganz verhindert.

Die Kristalle der Verbindung $[(HO)Fe]_2[SO_4H]_4$ zeigen immer hexagonale oder trigonale Tracht. Sie sind infolge des Vorherrschens der Basisfläche tafelförmig. Daneben treten auch sehr schmale Flächen mit rhomboederähnlicher Anordnung (Fig. 3) auf. Die Kriställchen sind oft so dünn, daß sie isotrop erscheinen, und erst an dickeren Individuen kann die Doppelbrechung und die optische Zweiachsigkeit festgestellt werden. Die optische Achsenebene ist bei einfachen Kristallen immer senkrecht auf eine Kante des sechsseitig begrenzten Blättchens. Daher ist sehr wahrscheinlich, daß das Rhomboeder durch das Auftreten der Hemipyramide $\{11l\}$ und des Querdomas $\{h01\}$ vorgetäuscht wird und daß die Kristalle selbst monoklin sind. Die optische Achsenebene wäre dann die Symmetrieebene. Die negative Bisektrix weicht kaum von der Plattennormale ab. Der scheinbare Achsenwinkel, mittelst der Schwarzmannschen Achsenwinkelskala bestimmt, beträgt für Natriumlicht 21°. Weder eine Dispersion des Achsenwinkels noch eine solche der Achsenebene war zu beobachten.

Fig. 3.

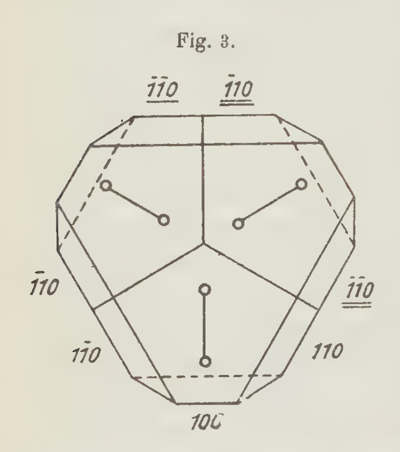
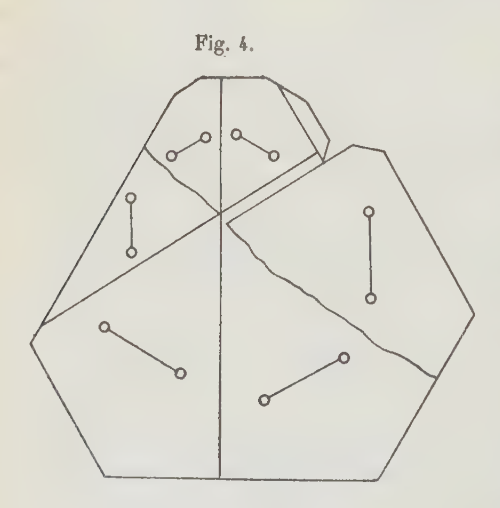


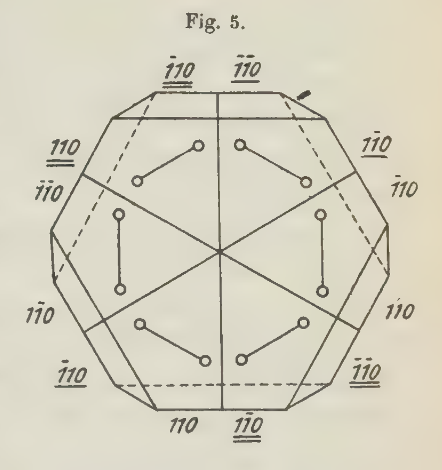
Fig. 4.



Einfache Kristalle waren sehr selten. Die meisten Kristalle waren Zwillinge oder Drillinge mit oft recht verwickeltem Bau. Ein beobachteter Durchkreuzungsdrilling ist in Fig. 4 abgebildet. Fig. 3 stellt einen schematisierten Berührungs- und Fig. 5 einen solchen Durchkreuzungsdrilling dar. Das Zwillingsgesetz ist dasselbe, das auch bei den Glimmern beobachtet wurde: Zwillingsebene und Verwachsungsebene ist {310}

Kriställchen, die längere Zeit an der Luft gelegen sind, bedecken sich infolge der Wasseraufnahme mit Kriställchen von Rhomboklas, die nicht selten gesetzmäßig angeordnet sind. Die Makroachse der Rhomboklasblättchen ist parallel zu den Seiten des Blättchens, so daß die Rhomboklasblättchen die Drillingsstruktur der Unterlage nachahmen.

Fig. 5.



§ 85. Die Entstehungsbedingungen für die Verbindung $[(HO)Fe]_2[SO_4H]_4$. Die genannte Verbindung kann durch anhaltendes Trocknen des Rhomboklases bei Temperaturen über 64° und unter 120° erhalten werden.

Bei der Abscheidung aus Lösungen ist nicht so sehr die Temperatur als der Gehalt der Lösung an ungebundener Schwefelsäure von Wichtigkeit. Mehrmals habe ich Lösungen bei 100° untersucht, deren Bodenkörper noch immer Rhomboklas war.

Im Winter 1917 stand zufällig eine schwefelsäurereiche Lösung von Tetrasulfat im ungeheizten Laboratorium bei 11° C., und in dieser hatten sich Kristalle der untersuchten Verbindung als Bodenkörper abgesetzt.

Die Mutterlauge, mit der die Verbindung $[(HO)Fe]_2[SO_4H]_4$ im Gleichgewichte war, hatte bei 11,3° C. das spezifische Gewicht 1,597 und enthielt 67,16% H_2SO_4. Eisen war analytisch nicht mehr nachzuweisen.

Die Mutterlauge eines zweiten gleichzeitig angestellten Versuches, die aber mit Rhomboklas als Bodenkörper im Gleichgewicht war, hatte bei 15° C. ein spezifisches Gewicht von 1,512 und enthielt neben Spuren von Eisen 60,29% H_2SO_4.

Die Mutterlauge eines dritten Versuches gleichfalls mit Rhomboklas als Bodenkörper hatte bei 9,5° C. ein spezifisches Gewicht von 1,580 und enthielt 66,50% H_2SO_4.

Die Umwandlung des Rhomboklases in die wasserärmere Verbindung erfolgt demnach in Schwefelsäure, deren Gehalt an H_2SO_4 zwischen 66,53 und 67,53% liegt. Der Dampfdruck dieser Schwefelsäure ist bei 10° C. 0,9 mm, bzw. 1,1 mm. Daraus kann man den Schluß ziehen, daß der Dampfdruck des Kristallwassers im Rhomboklas ungefähr 1,0 mm beträgt. So wird es verständlich, warum der Rhomboklas nur über konzentrierter Schwefelsäure im Exsikkator sein Kristallwasser abgibt und warum er in feuchter Luft Wasser anziehen muß.

Die beste Methode, rasch die Verbindung $[(HO)Fe]_2[SO_4H]_2$ in Kristallen zu erhalten, ist nach meinen bisherigen Erfahrungen folgende: Man stellt eine möglichst konzentrierte Lösung von Rhomboklas her, versetzt sie so lange mit Schwefelsäure, bis der Rhomboklas ausfällt. Dann erhitzt man das Ganze auf 120°, bis sich der Niederschlag wieder gelöst hat, und läßt dann langsam die Temperatur bis auf 100° sinken. Auf diese Art wurde das Material für die Analysen *C* und *D* gewonnen.

§ 92. **Ergebnisse.** Die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit sind in Kürze folgende:

1. Die Kristalle des Rhomboklas gehören dem monoklinen Kristallsystem an. $a:b:c = 0{,}4633:1:0{,}7416$; $\beta = 89° 6'$.

2. Der Rhomboklas gibt im Exsikkator über konzentrierter Schwefelsäure sein ganzes Kristallwasser ab.

3. Beim Erwärmen des Rhomboklases auf 128° entsteht aus der Verbindung $[(HO)Fe][SO_4H]_2$ zuerst $Fe[SO_4][SO_4H]$ und dann erst $Fe_2(SO_4)_3$.

4. Der Rhomboklas und ebenso der Coquimbit und der Copiapit ziehen in feuchtem Raume Wasser an und zerfließen, und zwar der Rhomboklas schneller als der Coquimbit und dieser schneller als der Copiapit.

5. Die Abtropfflüssigkeiten stellen wässerige Lösungen der betreffenden Ferrisulfate von einer ganz bestimmten Konzentration dar, so lange noch festes Salz im feuchten Raume vorhanden ist.

6. Wenn dieses fehlt, ziehen die Lösungen noch weiter Wasser an. Befinden sie sich nebeneinander in demselben feuchten Raume, so stehen die aufgenommenen Wassermengen nahezu in einem konstanten Verhältnis zueinander.

7. Alle Lösungen der Ferrisulfate sind hydrolytisch gespalten, und dabei kann der Quotient SO_3/Fe_2O_3 des unzerlegt übrigbleibenden Ferrisulfates bei hinreichender Verdünnung auch unter 2,5 herabsinken.

8. Die Hydrolyse strebt also die Bildung der Verbindung $Fe_2S_2O_9$ an. Beim Konzentrieren einer stark verdünnten Lösung lagert sich die hydrolytisch abgespaltene Schwefelsäure wieder an dieses Molekül an und es entstehen je nach der Größe des Schwefelsäureüberschusses und der Konzentration der Schwefelsäure Copiapit oder Coquimbit oder Rhomboklas entweder allein oder nebeneinander.

9. Bei Ferrisulfatgemischen verflüssigt sich der Rhomboklas zuerst, anscheinend ohne mit dem etwa vorhandenen Coquimbit und Copiapit in chemische Wechselbeziehung zu treten. Wenn aber der Coquimbit zu zerfließen beginnt, stellt sich eine Wechselwirkung ein, die sich in der Zunahme des Schwefelsäuregehaltes in der Abtropfflüssigkeit zu erkennen gibt.

10. In feuchter Luft kann daher Rhomboklas vom etwa mitvorkommenden Copiapit vollkommen weggelöst werden.

11. Die Verbindung $[(HO)Fe]_2[SO_4H]_4$ wird künstlich hergestellt, deren Kristalle werden als monoklin erkannt und die optischen Eigenschaften und die Zwillingsbildungen beschrieben.

12. Diese Substanz kann nur bestehen, wenn der Schwefelsäuregehalt der Mutterlauge mindestens 66,53% beträgt. An der Luft wandelt sich dieselbe rasch in Rhomboklas um.

Graz, zu Ostern 1921.

XVIII. Der Albit von Rischuna in morphologischer Beziehung.

Von

Berta Krebs in Heidelberg.

(Mit 34 Textfiguren.)

Inhalt.

Literaturverzeichnis.

1. Ed. Schmidt, Die Winkel der kristallographischen Achsen der Plagioklase. Chemie der Erde, **1**, 1915, 358.
2. G. Melczer, Daten zur genauen Kenntnis des Albits. Z. X. **40**, 1905, 571.
3. C. Dreyer u. V. Goldschmidt, Über Albit von Grönland. Meddelelser om Grönland. **34**, 1907, 7.
4. E. A. Wülfing, Die Häufungsmethode. Sitz.-Ber. Heidelb. Akad. Abt. A, 1916, 11. Abh., S. 12.
5. F. Klockmann, Kristallographische Untersuchung des Mikroklins und des Albits. Zeitschr. D. Geol. Ges. **34**, 1882, 410.
6. S. L. Penfield, Über die Spaltbarkeit und Teilungsflächen beim Oligoklas und Albit. Z. X. **23**, 1894, 263.
7. C. Hintze, Handbuch der Mineralogie. II, 1897, 1449.
8. Rosenbusch-Wülfing, Mikroskopische Physiographie. I, 1. — 5. Aufl., 1921, 5.

Die meisten in der Natur vorkommenden Albite besitzen einen geringen Anorthitgehalt, der etwa 5% beträgt. Ganz reiner Albit ohne die geringste Spur Anorthit scheint äußerst selten zu sein. Da nun die Untersuchung von Ed. Schmidt (1) gezeigt hat, daß in der ganzen Plagioklasreihe die Winkel α, β, γ der kristallographischen Achsen eine Funktion der Zusammensetzung sind und sich nachweisbar ändern, so werden auch die Achsen-

längen der verschiedenen Albite kleine Abweichungen zeigen. Wenn man daher die Morphologie des Albits feststellen will, muß dies an chemisch wohl definiertem Material geschehen. Die Einfügung der bisher für Albit angegebenen Winkel der Pinakoide oder der kristallographischen Achsen in die von Ed. Schmidt aufgestellten Kurven ist nicht immer möglich, da Angaben über die chemische Zusammensetzung der betreffenden Albite fehlen. Auch schwanken die bisher für verschiedene Albite ermittelten kristallographischen Konstanten (2, 3, 4) viel stärker, als sich aus der aller Wahrscheinlichkeit nach nur geringen Verschiedenheit der Zusammensetzung erklären ließe. Diese Schwankungen sind teils auf die unvollkommene Ausbildung der Albite, teils auf die Art der Messungen zurückzuführen; denn trotz der Häufigkeit dieses Minerals sind gut gewachsene Kristalle sehr selten und lassen auch dann noch in manchen Zonen gewisse Störungen erkennen, von denen man sich nur durch die Fülle der Beobachtungen und durch die Häufungsmethode (4) frei machen kann.

Von dieser Überlegung ausgehend, wurde mir von meinem verehrten Lehrer, Herrn Geh. Rat Wülfing, ein für Albit geradezu ausgezeichnet kristallisiertes Schweizer Vorkommen von der Alp Rischuna bei Vals in Graubünden übergeben, das ich im Mineralogisch-petrographischen Institut der Universität Heidelberg unter Leitung von Herrn Geh. Rat Wülfing untersuchte.

Identifizierung des Materials.

Die zwölf vorliegenden Stufen bestehen mit Ausnahme von einer einzigen (VI), die eine größere Schieferunterlage besitzt, durchweg aus Albit und tragen z. T. auf beiden Seiten wohl ausgebildete Kristalle. Manche Stufen sind in der Ausbildung der Kristalle einander völlig gleich, so daß man sie von vornherein als identisch ansprechen möchte. Da aber bei ein und demselben Vorkommen die Plagioklase doch zuweilen etwas verschieden zusammengesetzt sein können, habe ich diese mehr qualitative Identität auch quantitativ durch Bestimmung des spezifischen Gewichts, der Auslöschungsschiefe auf *P* und *M* und des Spaltungswinkels genau verfolgt. Hierzu wählte ich aus der Fülle des Materials vier bzw. fünf Stufen mit besonders schön ausgebildeten Kristallen, die die Nummern I, III, VI, IX, XI tragen.

Spezifisches Gewicht. Von den vier Stufen I, III, VI und XI wurden mit Hilfe von Lupe und Mikroskop je zehn 1—2 cmm große Stückchen von ganz reinem spaltenfreien Material ausgesucht und an ihnen nach der Schwebemethode mit Thouletscher Lösung das spezifische Gewicht bestimmt. Alle Messungen wurden bei einer Zimmertemperatur von 18° ausgeführt[1]). Die Mittelwerte für die einzelnen Stufen sind:

1) Zur Prüfung der Westphalschen Wage sind noch gleichzeitig und bei derselben Temperatur von 18° der Isländer Doppelspat zu 2,715 und der Herkimer Quarz zu 2,652 richtig bestimmt worden.

Stufe I 2,623 ± 0,003,
Stufe III 2,624 ± 0,002,
Stufe VI 2,623 ± 0,003,
Stufe XI 2,623 ± 0,003.

Das Mittel hieraus ist 2,623 bei 18° mit einer Fehlergrenze, die man wohl nicht höher als ± 0,001 anzusetzen braucht.

Auslöschungsschiefe auf P und M. Zur weiteren Identifizierung des Materials wurde an einer Stufe (I) die Auslöschungsschiefe an je fünf Dünnschliffen nach P und nach M festgestellt und gefunden

$$\Sigma_P = +3{,}5^\circ \pm 1^\circ; \qquad \Sigma_M = 19{,}3^\circ \pm 1{,}5^\circ.$$

Die Präparate nach M waren wegen der unvollkommenen Spaltbarkeit nach dieser Fläche verhältnismäßig schwer herzustellen. Die große Fehlergrenze von $1\frac{1}{2}^\circ$ ist aber mehr eine Folge der Unsicherheit in der Bewertung dieses oder jenes Spaltrisses, was auch für die Bestimmung auf P gilt. Über den Nachweis der Gleichartigkeit des Materials auf Grund des Spaltwinkels $P\underline{P}$ oder auch PM s. S. 398.

Chemische Zusammensetzung. Die chemische Zusammensetzung wurde an vorzüglich reinem Material der Stufe I von Fräulein Dr. Naima Sahlbom in Stockholm ausgeführt. Einem hierüber in den Sitzungsberichten der Heidelberger Akademie der Wissenschaften erscheinenden Aufsatz des Herrn Geh. Rat Wülfing entnehme ich die in der folgenden Tabelle verzeichneten Ergebnisse, die sich auf die Stellung des Rischunaer Albits in der Reihe der Plagioklase beziehen. Unter I sind die Gewichtsprozente der Analyse verzeichnet, unter II ist Eisenoxyd und Tonerde, Magnesia und Kalk, Kali und Natron vereinigt und Wasser nicht berücksichtigt. Unter III findet sich die Umrechnung auf 100 % und unter IV die nach den einzelnen Grundbestandteilen berechneten Molekularprozente Anorthit, deren Mittelwert $3\frac{1}{2}$ % ± $1\frac{1}{2}$ % beträgt. Mit dieser stimmt das spezifische Gewicht und die optische Untersuchung überein.

Chemische Zusammensetzung des Albits von Rischuna.

	I	II	III	IV
SiO_2	68,14	68,14	68,19	2,2
Al_2O_3	20,14	20,24	20,25	4,5
Fe_2O_3	0,15			
CaO	0,09	0,40	0,40	1,9
MgO	0,22			
Na_2O	10,94	11,15	11,16	5,1
K_2O	0,32			
H_2O	0,12			
Summe	100,12	99,93	100,00	Mittel 3,4 % An

Kristalltypen und Flächenbeschaffenheit.

Einfache Kristalle finden sich auf keiner der vorliegenden Stufen; alle Kristalle sind vielmehr nach dem Albitgesetz verzwillingt, wozu bei vielen Stufen noch das Karlsbader Gesetz hinzutritt. Und zwar glaube ich wahrgenommen zu haben, daß die Albitverzwillingung alleine sich nur an kleinen Kristallen etwa bis zu einer Größe von $\frac{1}{2}$ cm und bei allen nach der Zone Mx langgestreckten Formen zeigt, während bei den größeren und ganz großen bis 3 cm messenden Kristallen und an allen nach M stark ausgebildeten Formen noch die Karlsbader Verwachsung häufig auftritt. Andere Zwillingsgesetze wurden nicht beobachtet und vor allem solche nach dem Periklingesetz vergeblich gesucht.

Die Stufen tragen durchweg aufsitzende Kristalle, bei denen am oberen Ende die Zonen Pn und ox und an der Unterseite die Zone rM vorherrschen. Bei den nach dem Albitgesetz verzwillingten Kristallen sind meist zwei Individuen (Hauptindividuen) im Gleichgewicht ausgebildet, während zwischen ihnen öfters noch einige feine Lamellen auftreten, wie Fig. 1 zeigt. Mehrere gleich große Lamellen kommen nie zur Ausbildung. Orientiert man diese Albitzwillinge so vor dem Beschauer, daß das eine Hauptindividuum in richtiger kristallographischer Stellung auf der linken Seite liegt wie in Fig. 1, 2 und 3, so zeigt dieses Individuum am oberen Ende der c-Achse häufig folgende Flächen:

$$P(001),\quad x(\bar{1}01),\quad n(0\bar{2}1),\quad \delta(\bar{1}\bar{1}2),\quad o(\bar{1}\bar{1}1),$$

und am unteren Ende

$$\bar{y}(20\bar{1}),\quad \bar{x}(10\bar{1}),\quad \bar{r}(40\bar{3}),\text{ und manchmal } \bar{p}(1\bar{1}\bar{1}).$$

$e(021)$ wurde nicht und $\gamma(\bar{1}12)$ nur vereinzelt beobachtet. Bei den Prismen geht die Verwachsungsebene im allgemeinen durch $l(110)$ des Individuums in Grundstellung, wie bei Fig. 1, 2 und 3 zu sehen. Die Fläche $f(130)$ ist deshalb wie γ nur selten vorhanden. Gemessen wurde f nur ein einziges Mal.

Die Karlsbader Zwillinge treten bei den nach der c-Achse etwas gestreckten und wie schon bemerkt stark nach M entwickelten Kristallen auf. Einfache Karlsbader Zwillinge wurden nicht beobachtet und auch Vierlinge, bei denen wie in Fig. 7 zwei Albitzwillinge I, II und III, IV in Karlsbader Stellung getreten wären, konnten nicht gefunden werden. Von den hier eigentlich zu erwartenden vier Individuen, von denen also I und II, sowie III und IV je in Albitstellung stehen, fehlt bei einem linken Karlsbader Zwilling das Außenindividuum IV und bei einem rechten, durch den punktierten Teil in Fig. 7 angegebenen Karlsbader Zwilling das Individuum III′. Die Zone $nP\overline{P}\overline{n}$ (Fig. 2 und 4) fällt ungefähr zusammen mit der Zone $\bar{x}\bar{p}$ des Individuums III oder mit xp des Individuums IV′ (s. Fig. 6 und 7, wo in Fig. 7 die Flächen p und $\bar{p}$ nicht gezeichnet sind). Sehr häufig ist bei

einem linken Karlsbader Zwilling das Individuum II, bei einem rechten das Individuum I so schwach entwickelt, daß die Individuen I und III bzw. IV′ und II alleine auftreten. Bei einer derartigen Flächenentwicklung (Fig. 6) kann man zunächst an einen einfachen Albitzwilling erinnert werden, wobei man $\bar{p}$ für $\underline{\bar{n}}$ bzw. p für n hält. Die Spaltflächen nach P klären aber bald auf.

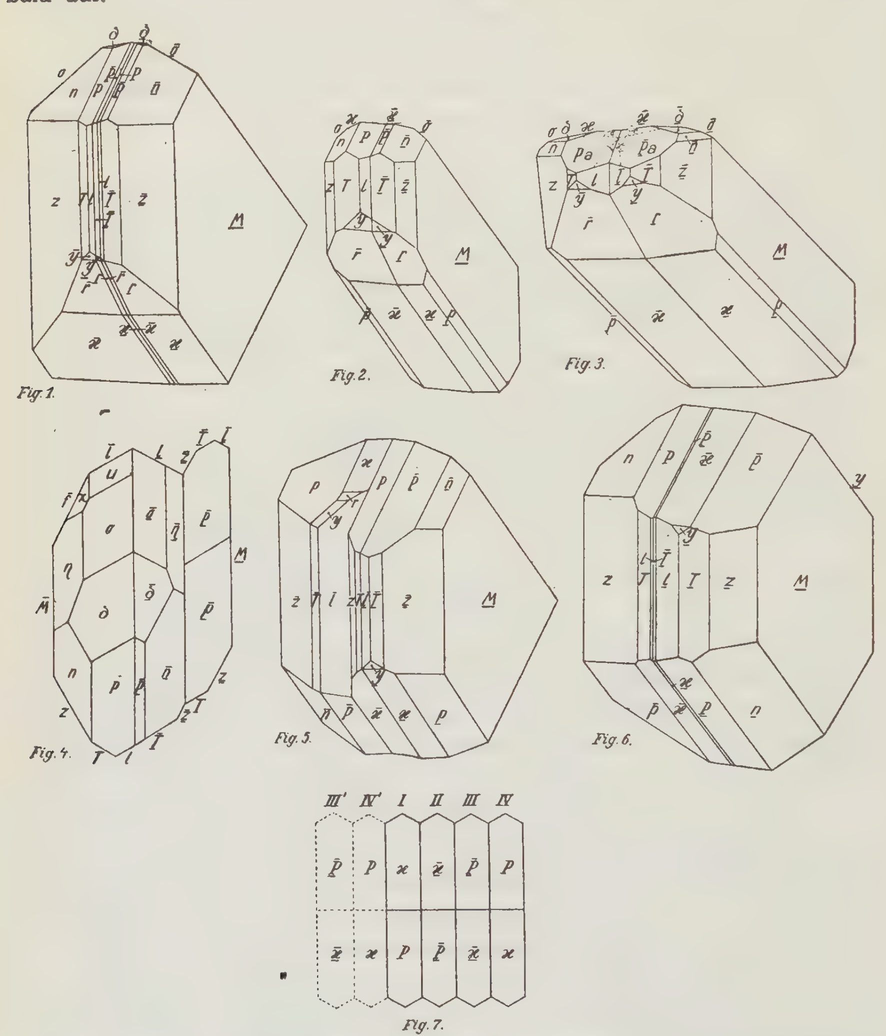


Fig. 1. Fig. 2. Fig. 3. Fig. 4. Fig. 5. Fig. 6. Fig. 7.

Die Stufen I und III zeigen ähnliche Entwicklung, nur sind bei der Stufe I die Kristalle häufig von Chlorit bestäubt und erfüllt, zeigen aber daneben auch sehr klare Individuen. Sie tragen auf der einen Seite die oben beschriebenen Karlsbader Zwillinge von 2—3 cm Ausbildung in tafelförmiger Entwicklung nach M, auf der andern Seite bis 1 cm große Kri-

stalle, die entweder den großen Karlsbader Kristallen in ihrer Ausbildung völlig gleichen oder nach der Zone *Mx* langgestreckte, einfache Albitzwillinge darstellen. Unter ihnen stecken viele kleine, besonders klare Kriställchen, von denen solche von 2—5 mm Ausdehnung für genauere Messung geeignet waren. Sie gleichen in ihrer Ausbildung den Figuren 2 und 3, seltener 1 und sind manchmal auch nach *MP* in die Länge gezogen.

Die großen Karlsbader Kristalle der Stufe III sind im Verhältnis zu ihrer Größe sehr gut ausgebildet. Das Innere der Kristalle ist etwas trübe. Nach dem oberen Teil hin treten die Verunreinigungen mehr zurück, so daß sich meist völlig wasserhelle Endteile der Kristalle mit glänzenden Flächen finden. An dem einen Individuum sind n, P, oft auch δ, am andern Individuum $\bar{p}$ und $\bar{y}$ glänzend und klar entwickelt, während die nach hinten oben liegenden Terminalflächen, wie z. B. o, x, $\underline{P}$, $\underline{y}$ meist unvollkommen und öfters lückenhaft gewachsen sind.

Wie das Kopfbild (Fig. 4) eines durch Chlorit gefärbten Karlsbader Zwillings von guter Ausbildung zeigt, konnten (bei den Stufen I und III) außer den schon genannten Flächen die seltener vorkommenden Flächen $\eta(\bar{1}\bar{3}1)$, $u(\bar{2}\bar{2}1)$ und $\chi(\bar{2}\bar{4}1)$ beobachtet werden. Dazu kommt bei andern Kristallen noch das in Fig. 4 nicht abgebildete $\lambda(\bar{3}\bar{3}2)$. u wurde nur an dem einen hier gezeichneten Kristall Nr. 168 wahrgenommen. χ wurde dreimal beobachtet, zweimal an großen Karlsbader Kristallen als kleine dreieckige Fläche mit Kanten gegen $\bar{l}$ und η, einmal an einem kleinen Albitzwilling Nr. 97 von Stufe I, der zweikreisig durchgemessen wurde und der am hinteren Ende auch noch η und λ trug. λ wurde außerdem auch noch an Kristall Nr. 117 von Stufe III gefunden, ebenfalls als schmale matte Fläche. Die Fläche χ ist glänzend, λ und u sind matt, ließen sich aber trotz ihrer Kleinheit und ungenügenden Ausbildung sowohl durch Winkelmessung als auch durch den Zonenverband in ihren Indizes feststellen. η ist an vielen Kristallen dieser Stufen I und III, vor allem an den Karlsbader Zwillingen, neben o bald schmal, bald breiter vorhanden, aber stets matt und bewachsen. Das Vorhandensein von η hängt mit dem Vorherrschen eines breiten z und n zusammen, eine Entwicklung, die bei den großen Karlsbader Kristallen häufig zu beobachten ist.

Stufe VI trägt auf einem Schieferbrocken aufsitzend fast nur Karlsbader Zwillinge von der gleichen Ausbildung wie bei Stufe I und III, jedoch dünntafelig und von geringerer Ausdehnung. Zur Kristallmessung selbst sind die schmalen, bis $1\frac{1}{2}$ cm nach c langgestreckten Kristalle nicht geeignet. Dagegen läßt die Klarheit der Kristalle auf reines Material schließen, das eine sichere Bestimmung der Dichte vorzunehmen erlaubte. Auch konnten die Spaltwinkel sicher gemessen werden.

Die Stufe IX zeigt nur auf einer Seite gut ausgebildete Kristalle, die in ihrem Aussehen denen der chloritfreien, sehr reich entwickelten Seite

von Stufe I gleichen. Die kleinsten Kriställchen zeigen wie Fig. 1 die Fläche n sehr schön entwickelt. n und $\underline{n}$ sind vorherrschend gegenüber dem sehr schmalen P und $\underline{\overline{P}}$ und geben stets einheitliche Reflexe. Aus diesem Grund und da n bei den übrigen Stufen oft Wachstumsstörungen zeigt, wurden die Kristalle dieser Stufe für die Messung des Winkels nP ausgewählt (s. S. 402). Eigentümlich ist, daß bei dieser Stufe IX die beiden Individuen des Albitzwillings manchmal schief aneinander gewachsen sind, so daß die Zone $nP\underline{\overline{P}}\underline{\overline{n}}$ gestört war, was bei den andern Stufen nur vereinzelt beobachtet werden konnte und nur dann, wenn viele Zwillingslamellen zwischen den Hauptindividuen eingelagert sind.

Stufe XI ist allseitig mit einer Chloritschicht überzogen, aus der aber auf einer Seite wasserklare, 1—5 mm große Kriställchen herausragen, deren Typus in Fig. 3 wiedergegeben ist. Ihr aufgewachsenes Ende ist meist von Chlorit durchtränkt. Auch sind die groß entwickelten Querdomen x und r, nach denen die Kriställchen in die Länge gezogen sind, durch feinen Chloritstaub matt entwickelt. Dagegen ist das vordere Ende mit P, M, z, T, l, $\bar{y}$, n und δ völlig wasserhell und besonders scharf ausgebildet. Genau die gleichen Formen fanden sich in einem chloritdurchtränkten Nest auf Stufe III. Die Unterseite wird hier stets von dem ganz bewachsenen Querdoma $\bar{r}$ eingenommen, das manchmal seitlich von der schmalen, aber glänzend und klar ausgebildeten Fläche $\bar{p}$ begrenzt wird. Bei den aus dem trüben, grünlich gefärbten Untergrund herausgewachsenen Kristallen gewinnt man den Eindruck, als wenn die Verunreinigungen, die das Wachstum gestört haben würden, alle in dem Chlorit zurückgeblieben seien und dadurch das vordere Ende um so reiner zur Kristallisation gebracht hätten.

Die übrigen sieben Stufen des vorliegenden Albitmaterials kommen, wie gesagt, in ihrer Ausbildung den eben beschriebenen im großen und ganzen gleich.

Ein Überblick über die Stufen ergibt, daß folgende Flächen am Albit von Rischuna sicher nachgewiesen sind:

Bei allen Kristallen treten die Flächen l, T, z, M, P, n, δ, o, x, y, r an den Individuen in normaler und Zwillingsstellung auf. Nicht immer vorhanden sind η und p; zuweilen, hauptsächlich an den Karlsbader Kristallen, wurde f und γ beobachtet. Dazu kommen noch die selteneren Flächen u, χ, λ. Im ganzen konnten 18 Flächen sicher nachgewiesen werden.

Außer diesen Flächen sind noch zwei zu erwähnen, die je nur einmal beobachtet wurden und die, sowohl wegen des ganz vereinzelten Auftretens als auch wegen ihrer unvollkommenen Ausbildung, als unsicher angesehen werden müssen. An Kristall Nr. 112 von Stufe III liegt in der Zone $n\delta$ eine nach der Kante $n\delta$ stark gestreifte Fläche. Trotzdem sie nur auf $\pm 1^\circ$ zu messen war, konnte sie doch nach den einkreisigen und zweikreisigen Messungsresultaten als $(\bar{1}54)$ festgelegt werden. Diese Fläche

wurde bis jetzt noch nicht am Albit beobachtet und möge den Buchstaben Σ tragen. Die zweite unsichere Fläche wurde an Kristall Nr. 3 (Stufe XI) beobachtet. Sie ist sehr schmal mit scharfen Grenzen gegen M und z und besteht aus zwei um $0^\circ 49'$ auseinander liegenden Teilflächen. Der Winkel gegen $(1\bar{1}0)$ beträgt $35^\circ 38' \pm 25'$ und führt zu der Fläche $\vartheta(1\bar{4}0)$, die von F. Klockmann (5) an Hirschberger Albiten beobachtet wurde. Auch in der Arbeit von C. Dreyer und V. Goldschmidt (3) ist die von Klockmann erwähnte Fläche $(1\bar{4}0)$ unter den unsicheren Flächen aufgeführt.

Die Ausbildung der Flächen ist meistens so typisch, daß man an ihr die Flächen gut erkennen kann. y ist stets glänzend und in der Regel einheitlich gewachsen; es liefert unter den gewachsenen Flächen die besten Reflexe. Auch n ist stets glänzend, doch nicht von der gleichen Güte wie y, da die Fläche oft geätzt und in vizinale Flächen zerlegt ist mit symmetrischen Wachstumserscheinungen auf beiden Zwillingsflächen. Ähnlich sind die gewachsenen P-Flächen, die stets aus zwei oder drei Teilflächen von hohem Glanz bestehen mit je nur einem hellen Reflex. Auch schmale Flächen zeigen diesen vizinalen Bau. In Fig. 3 ist diese Felderteilung der Flächen P und $\underline{\overline{P}}$ angedeutet und mit den Indizes a, b, c bezeichnet. Die Abweichung $P_a : P_b$ beträgt in der nP-Zone $50' \pm 10'$; P_a und P_c decken sich ungefähr in dieser Zone. P_b steht von P_c in der Zone $P_b P_c$ über 1° ab. Die Winkel sind einspringende. Keine der drei Vizinalflächen von P fällt mit der richtigen Lage von P, wie sie aus der Spaltfläche erhalten wird, zusammen. Solche Abweichungen scheinen auch bei den Querdomenflächen r und x vorzukommen, da diese nie genau in der Zone y Spalt-P liegen. r ist, wie schon erwähnt, stets matt und bewachsen. x ist immer gekrümmt, fazettiert und geätzt und liefert stets mehrere undeutliche Reflexe. δ ist immer sehr klar und glänzend, aber selten einheitlich gewachsen. Oftmals sitzen kleine Wachstumshügel auf der Fläche δ. Zu exakten Messungen sind Gewachsen-P, r, x und δ nicht zu verwenden.

Die immer am oberen Ende des Kristalls vorhandene Grundpyramide $o(\bar{1}\bar{1}1)$ ist meist bewachsen und matt, manchmal jedoch, im Gegensatz zu x, von gutem Aussehen. Die gemessenen Winkel von o gegen Spalt-P und n stimmen mit den berechneten Werten gut überein. $p(\bar{1}11)$ ist immer gut gewachsen, sowohl bei der vorherrschenden Entwicklung an den Karlsbader Zwillingen, als auch bei den schmalen, seitlich an r anliegenden glänzenden Flächen an der Unterseite der nach xM langgestreckten Formen (Fig. 2 und 3).

Spaltbarkeit.

Die Spaltung nach P ist vollkommen und wird durch Einlagerung von Chlorit und Verunreinigungen nicht beeinflußt. Diese sehr gute Spaltbar-

keit nach P wurde zur indirekten Bestimmung des Spaltwinkels PM aus dem Winkel $P\underline{P}$ benutzt. Auch bei allen andern fundamentalen Messungen ist stets der Winkel eines angespaltenen P gegen die betreffende Fläche verwendet worden.

Die Spaltbarkeit nach M konnte im allgemeinen nur als recht unvollkommen festgestellt werden. Gut war sie nur an der Zwillingsgrenze der Albitzwillinge, besonders bei Einlagerung zahlreicher Lamellen nach dem Albitgesetz zwischen den beiden Hauptindividuen, wie dies auch schon S. L. Penfield beobachtete (6) und in C. Hintzes Handbuch vermerkt ist (7). Bei den großen Karlsbader Zwillingen ist die Spaltbarkeit nach $l(110)$ weit besser ausgebildet als die nach der Längsfläche. Bei den kleinen Kriställchen ist sowohl die Spaltbarkeit nach M wie die nach l sehr unvollkommen. Auf die Winkelmessungen von dem angespaltenen P und M gegen die angespaltene l-Fläche ist weiter unten S. 397 näher eingegangen.

Nach dem Vorschlag von Herrn Geh. Rat Wülfing wurde für die Herstellung der Spaltstückchen nicht Hammer und Meißel, sondern eine Zange benutzt (8), die man in der Richtung der gewünschten Spaltfläche angreifen ließ, ein Verfahren, bei dem sich die Spaltstückchen mit großer Sicherheit und Eleganz gewinnen lassen.

An den auf diese Weise hergestellten Spaltstückchen nach P und l wurde auch, ebenfalls bei größeren Kristallen, eine ziemlich unvollkommene Spaltung nach $o(\bar{1}\bar{1}1)$ wahrgenommen, die Penfield (6) durch Pressen zwischen Bleiplatten im Schraubstock erhalten hat und als Teilbarkeit anspricht.

Prismenzone.

Wie aus der Beschreibung der Kristalle ersichtlich ist, sind auch bei den kleinsten ausgesuchten Kriställchen die meisten Flächen bewachsen und matt oder gestreift und angeätzt. Fast immer klar und glänzend sind unter den häufigen Flächen eigentlich nur $y(\bar{2}01)$, $l(110)$ und $T(1\bar{1}0)$ und allenfalls noch $n(0\bar{2}1)$. Die in der Prismenzone neben T und l ausgebildete Fläche $z(1\bar{3}0)$ ist nur bei schmalen Flächen einheitlich gewachsen. Bei den kleinen Kriställchen der Stufe XI sind T und l vorherrschend. Bei vielen Kristallen der Stufen I, III und IX ist die Fläche z breit entwickelt. Der einheitliche Teil dieser z-Fläche grenzt an T, während nach der andern Seite, also nach M, schmälere, um jeweils bis 1° voneinander abweichende, vizinale Flächen auftreten. Bei den Karlsbader Kristallen hat z stets die eben beschriebene Ausbildung. T und l sind hier meist schmal und oft sogar bei großen Kristallen noch einheitlich und glänzend. Die Längsfläche dagegen ist bei großen Kristallen immer gestreift und sogar bei den kleinen Kriställchen nur selten gut ausgebildet. Sie liefert

stets mehrere, bis 1° auseinander liegende Reflexe, die innerhalb der Prismenzone abgelenkt sind. Das gespaltene *M*, sobald dies trotz der schlechten Spaltbarkeit gelegentlich als gute Fläche erhalten wird, erscheint stets in richtiger Lage. An *T* wurde vizinaler Bau nur selten beobachtet, an allen gemessenen Kriställchen nur dreimal. In allen andern Fällen konnte an *l* und *T*, auch wenn die Zwillingsnaht hindurchging, völlig einheitlicher Bau wahrgenommen werden.

Bei der sehr guten Beschaffenheit dieser beiden Flächen *l* und *T* schien es naheliegend, sie für die Berechnung des Achsenverhältnisses zu benützen. Die vorgenommenen Messungen, die mit ihren Werten in den nachfolgenden Tabellen enthalten sind, zeigen jedoch, daß nicht nur *M* sondern sämtliche Prismenflächen innerhalb der Zone abgelenkt sind, trotz der eben erwähnten guten Flächenbeschaffenheit. Diese Störungen werden außerdem erwiesen durch die Ablenkung der Prismen aus den Terminalzonen $lP\delta o\bar{l}$ und $TP\gamma p\bar{T}$. Auf solche Störungen haben bereits C. Dreyer und V. Goldschmidt (3) bei den grönländischen Albiten bei selbst noch so guten Reflexen hingewiesen.

Da wir es immer mit Albitzwillingen zu tun haben, erlauben die Kristalle

1. die direkte Messung Tz, Tl,
2. die indirekte Messung TM, lM, zM

aus den Winkeln $T\underline{\bar{T}}$, $l\underline{\bar{l}}$, $z\underline{\bar{z}}$.

Die ganze Unruhe der Flächenlagen in der Prismenzone geht aus den Häufungsbildern Fig. 8—12 deutlich hervor. Von einer ausgesprochenen Häufung kann ja wohl nirgends die Rede sein. Versucht man aber trotz der Zerstreuung Mittelwerte zu bilden, so gelangt man, wenn man nur die durch die Bögen in den Fig. 8—12 angedeutete Auswahl trifft, zu folgenden Zahlen:

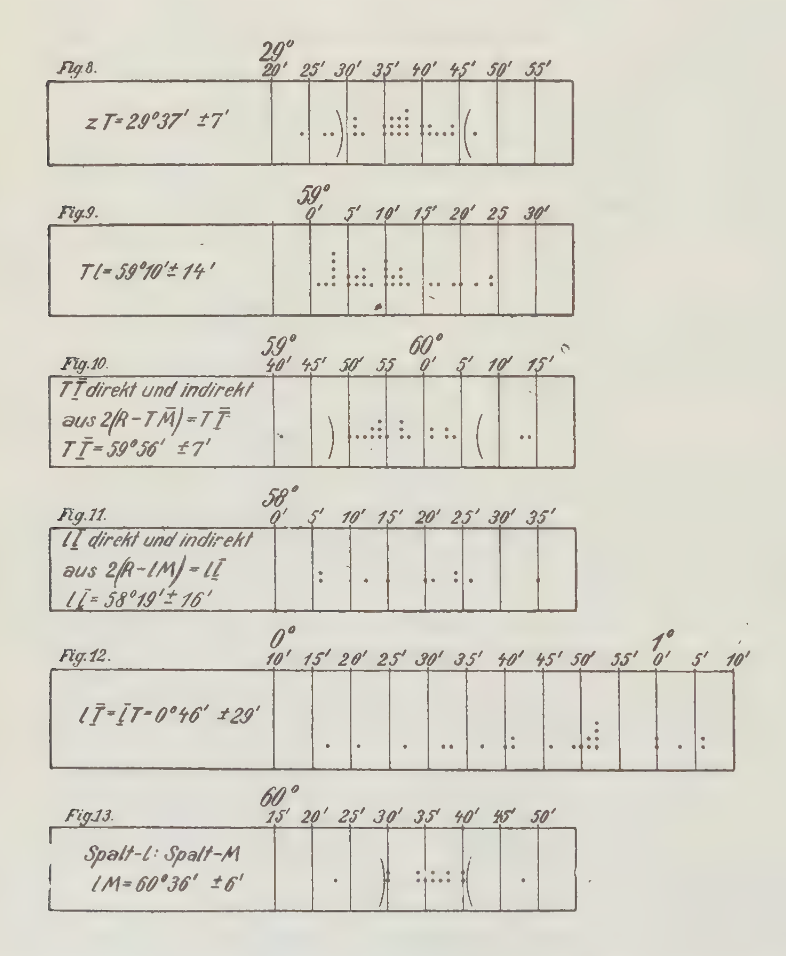
aus Fig. 9	Tl		$= 59°10' \pm 14'$,
» » 11	$l\underline{\bar{l}}$		$= 58\ 19 \pm 16$,
» » 10	$T\underline{\bar{T}}$		$= 59\ 56 \pm 7$,
» » 12	$l\underline{\bar{T}}$	$= \underline{\bar{l}}T$	$= 0\ 46 \pm 29$,
» » 8	zT		$= 29\ 37 \pm 7$.

Hier kontrollieren sich

$$Tl + l\underline{\bar{T}} = T\underline{\bar{T}} = 59°56',$$
$$Tl - \underline{\bar{l}}T = l\underline{\bar{l}} = 58\ 24\ .$$

Aus dem Zonenverband ergibt sich nach dem Sinusdoppelverhältnis der Wert für Tz zu 29° 44', der von dem gemessenen Wert $Tz = 29° 37'$ um etwas weniger, aber immer noch um 7′ abweicht. Diese ziemlich gute Übereinstimmung ist aber doch kein genügender Beweis für die richtigen Lagen der Flächen, denn diese passen nicht gut auf den Zonenverband der Terminalflächen $lP\delta o\bar{l}$ und $TP\gamma p\bar{T}$.

Man erhält aus allen diesen zahlreichen Beobachtungen die Vorstellung, daß die Flächen *l*, *T*, *z* einer bestimmten Mittellage zuneigen, die aber nicht der richtigen Lage am rational aufgebauten Kristall entspricht, sondern aus irgend einem uns unbekannten Grund eine Störung erfahren hat. Die Berechnung des Achsenverhältnisses mußte deshalb ohne Verwendung der Prismenwinkel vorgenommen werden. Welcher Weg auf Veranlassung



meines verehrten Lehrers hierzu eingeschlagen wurde, wird Seite 397 auseinandergesetzt werden, hier sei nur vorgreifend das bemerkenswerte Ergebnis mitgeteilt, daß bei einer Rückwärtsberechnung der Winkel aus dem endgültigen Achsenverhältnis die Fläche *T* ziemlich ungestört und die Fläche *l* sehr stark abgelenkt erscheint. Die nachfolgende Gegenüberstellung der gemessenen und berechneten Winkel der Flächen *l* und *T* gegeneinander und gegen *M* und *P* möge dies illustrieren.

	Gemessene Werte	Berechnete Werte
$T\overline{M}$	$= 60^\circ\ 2' \pm 7'$	$60^\circ\ 3{,}2'$
TP	$= 69\ 10 \pm 4$	$69\ 10{,}4$
Ml	$= 60\ 50 \pm 8$	$60\ 37{,}3$
Pl	$= 65\ 7 \pm 5$	$65\ 8{,}5$
Tl	$= 59\ 10 \pm 14$	$59\ 19{,}5$

Wie schon S. 394 erwähnt, fiel auf, daß die in Hintzes Handbuch der Mineralogie nur als unvollkommen bezeichnete Spaltbarkeit nach l an dem Rischuna-Albit an mehreren Stufen gut und bedeutend besser ausgebildet ist als die nach der Längsfläche. Diese vor allem an den großen Karlsbader Kristallen der Stufen I und III hergestellte Spaltfläche l erlaubt die Winkel Pl und PM zu messen und führt zu Werten, die von den Winkeln der gewachsenen l-Fläche erheblich abweichen, aber mit jenen Winkeln gut übereinstimmen, die sich aus dem schließlich gefundenen Achsenkreuz ergeben. Der gemessene Wert für Spalt-l zu Spalt-M, wie er sich aus 14 Messungen der Stufen I und III unter Ausschluß von zwei Messungen ergibt (s. Häufungsbild Fig. 13), beträgt $60^\circ 36{,}0' \pm 5'$. Der aus dem aufgestellten Achsenkreuz berechnete Wert ist, wie schon oben gesagt, fast der gleiche, nämlich $60^\circ 37{,}3'$, während das gewachsene l zu dem Wert $60^\circ 50' \pm 8'$ führt. Die gespaltene l-Fläche liegt also an der richtigen Stelle, die gewachsene weicht etwa 13′ nach vorne davon ab und hat demnach die Tendenz, von M wegzurücken.

Gang der Untersuchung zur Ermittlung des Achsenkreuzes.

Meine erste Absicht, die Winkel der Prismen T und l gegeneinander und gegen y und das angespaltene P als Fundamentalwinkel zu verwenden, war mit Erkenntnis der Ablenkung der Prismen hinfällig geworden. Es kamen nunmehr als Flächen für die Fundamentalmessung überhaupt nur in Betracht die Spaltflächen P und $\underline{\overline{P}}$, dazu y, $\underline{\overline{y}}$ und n, $\underline{\overline{n}}$. Von den übrigen nicht prismatischen Flächen wäre nur an o und p zu denken. Die Fläche $o(\bar{1}\bar{1}1)$ ist zwar, wie schon erwähnt, zuweilen sehr gut ausgebildet, öfters aber matt, bewachsen und gestreift, tritt aber doch zu selten auf, und auch p ist nicht oft genug beobachtet worden, um nach der Häufungsmethode behandelt zu werden. — Da wir es immer mit Albitzwillingen zu tun haben, ist zu den Winkeln, die y, P, n miteinander bilden, noch der Winkel der drei Flächen gegen M gegeben. Diese vier Flächen genügen aber nicht zur Bestimmung des Achsenkreuzes, da M, P und n in einer Zone liegen.

Nach dem Vorschlag meines verehrten Lehrers habe ich als fünfte Fläche den Pol der Prismenzone hinzugenommen, d. h. den einkreisigen Messungen die zweikreisigen hinzugefügt. Dieses Verfahren war deshalb

aussichtsreich, weil die Prismenzone zwar nicht in der Lage ihrer Flächen innerhalb der Zone, wohl aber als Zone völlig ungestört ist und sich daher zur Einstellung ihres Pols für die zweikreisige Messung gut eignet. Auf diese Weise erhält man außer den fünf Winkeln zwischen M, P, y und n untereinander noch vier weitere Winkel, so daß der Albit von Rischuna durch folgende neun Winkel in seinem Aufbau festgelegt ist (Fig. 28, S. 403):

1. $PM = (001)(010)$,
2. $yM = (\bar{2}01)(010)$,
3. $yP = (\bar{2}01)(001)$,
4. $ny = (0\bar{2}1)(\bar{2}01)$,
5. $nP = (0\bar{2}1)(001)$,
6. $CP = [001](001)$,
7. $Cy = [001](\bar{2}01)$,
8. $Cn = [001](0\bar{2}1)$,
9. $CM = [001](010) = 90^\circ$

Mit dem zweikreisigen Goniometer wurden nur die Poldistanzen von M, P, y und n festgelegt und die Bestimmungen der Meridianwerte unterlassen, da diese mit um so größerer Ungenauigkeit verbunden sind, je kleiner ihre Poldistanzen werden.

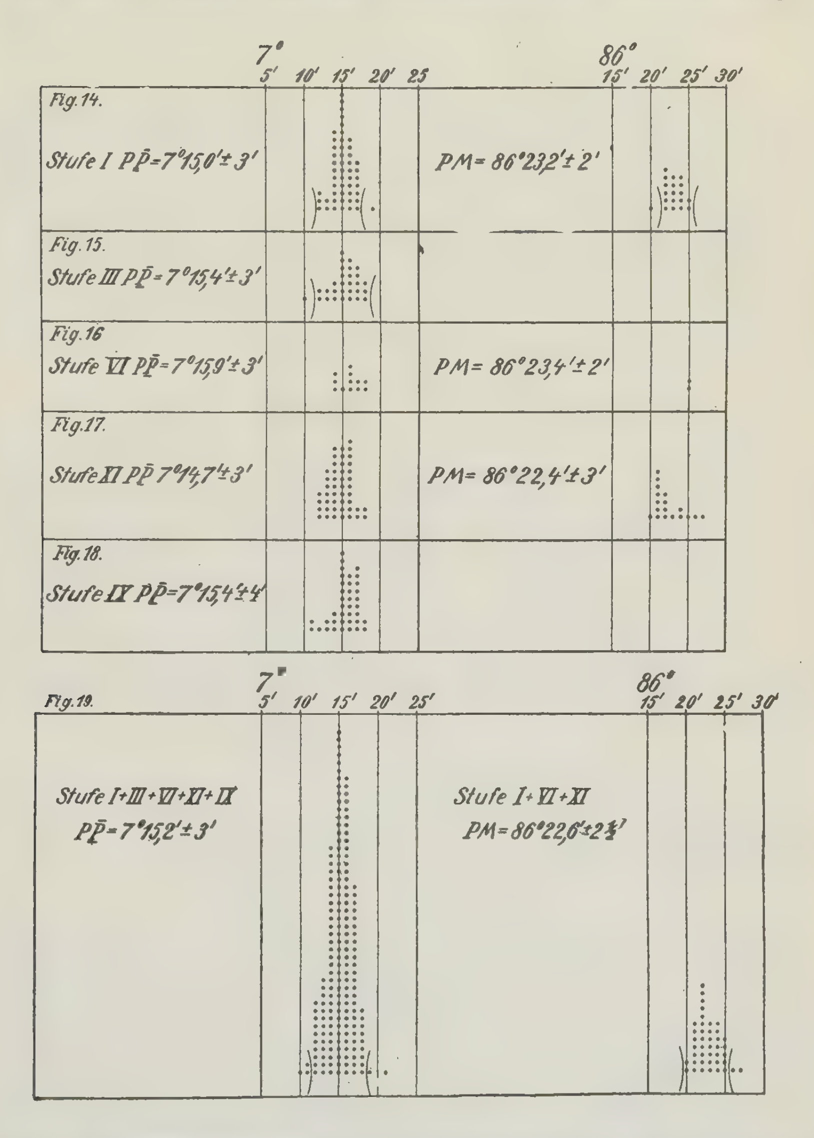
Fundamentalwinkel.

1. Der Spaltwinkel $P\underline{P}$ und PM. Der sicherste aller gemessenen Winkel ist der Spaltwinkel $P\underline{P}$. Aus seiner Konstanz geht die ungestörte Lage der Spaltflächen hervor. Da alle Kristalle Albitzwillinge sind, konnte der Winkel $P\underline{P}$ sehr leicht erhalten werden. Er diente deshalb auch als ausgezeichnetes Vergleichselement der verschiedenen Stufen untereinander und bildet weiterhin einen wichtigen Grundstein für die Fundamentalmessung. Er wurde hauptsächlich an vier Stufen (I, III, VI und XI) je an einer sehr großen Zahl ausgewählter Spaltstückchen von $\frac{1}{2}$—2 mm Dicke gemessen. An Stufe IX waren die Spaltwinkel $P\underline{P}$ von mir nur vereinzelt gemessen worden, doch hat Herr Assistent Dr. J. Kratzert, dem ich auch an dieser Stelle meinen besten Dank dafür ausspreche, die Güte gehabt, diese Messungen nachzuholen.

Bei den Stufen I und III haben die großen, im Innern trüben Kristalle auf der einen Seite, und die sehr klaren kleinen Kristalle auf der andern Seite trotz der verschiedenen Ausbildung bis auf wenige Zehntel Minuten denselben Wert für die Spaltwinkel $P\underline{P}$ ergeben. Auch hat sich diese Konstanz bei der Messung der äußeren und inneren Teile der großen Kristalle gezeigt, womit nachgewiesen ist, daß diese trotz der Größe keinen zonaren Aufbau haben. Die Einheitlichkeit des Materials jeder Stufe ist damit auch auf morphologischem Weg dargetan, wie dies schon durch das spezifische Gewicht und die Auslöschungsschiefe geschehen.

Nach dieser sorgfältigen Voruntersuchung kann das Material von Rischuna in seiner Gesamtheit als einheitlich betrachtet werden. Aus dem Winkel $P\underline{P}$ läßt sich der Winkel $PM = R - \frac{1}{2} P\underline{P}$ berechnen, dessen Fehler

sich auf die Hälfte des an $P\underline{\bar{P}}$ gemessenen verringert. Der Spaltwinkel $\dot{P}M$ wurde auch direkt gemessen, jedoch sind diese Messungen weniger zahlreich und weniger zuverlässig, da das gespaltene M nicht so gut erhalten werden kann. Trotzdem zeigt sich eine sehr schöne Übereinstimmung der



Werte. Am besten bekommt man den Überblick auch hier wieder durch die Häufungsbilder. In den Fig. 14—18 sind die Messungen an den einzelnen Stufen und in Fig. 19 an sämtlichen Stufen zu einem Bilde vereinigt. Es sind gemessen worden:

an Stufe	I	51	Winkel $P\underline{P}$	und 19	Winkel PM,
» »	III	30	» $P\underline{P}$,		
» »	VI	12	» $P\underline{P}$	und 5	Winkel PM,
» »	XI	46	» $P\underline{P}$	und 18	Winkel PM,
» »	IX	38	» $P\underline{P}$.		
		177		42	

An Stufe VI wurde eine geringere Zahl von Messungen ausgeführt, weil aus ihnen die Identität mit den andern Stufen schon deutlich hervorging. Von diesen 177 Winkeln $P\underline{P}$ liegen nach dem Gesamthäufungsbild in Fig. 19 nur sechs abseits. Nach ihrer Streichung beträgt der Winkel $P\underline{P}$ im Mittel $7^\circ 15{,}2' \pm 3'$, woraus sich der Spaltwinkel PM zu $86^\circ 22{,}4' \pm 1\frac{1}{2}'$ ergibt. Die direkte Messung PM aus 40 von 42 Einzelmessungen führt in guter Übereinstimmung hiermit zu dem Mittelwert von $86^\circ 22{,}6' \pm 2\frac{1}{2}'$. Im Mittel aus allen $171 + 40$ Messungen folgt für den Spaltwinkel des Albits von Rischuna

$$PM = 86^\circ 22{,}5' \pm < 2\tfrac{1}{2}.$$

2. und 3. Die Winkel yM und yP. Sehr zuverlässig sind auch die Winkel yM und yP, da y die bestgewachsene Fläche des Albits ist. Der Winkel yM wird aus dem Zwillingswinkel $y\bar{y}$ erhalten, konnte aber nicht an allen Kristallen gemessen werden, da oft die Zwillingsfläche $\bar{y}$ zu y fehlt, wenn das eine Individuum des Albitzwillings vorherrschend ist. An Stufe XI wurde auch 4 mal My direkt gemessen gegen ein gespaltenes M, was im Häufungsbild Fig. 20 durch die umkreisten Punkte angedeutet ist. Man sieht in diesem Häufungsbild das Herausfallen von 3 Werten aus dem Haufen der übrigen 15, welch letztere zu dem Mittelwert führen $y\bar{y} = 5^\circ 24{,}3' \pm 4'$ oder zu

$$yM = 87^\circ 17{,}8' \pm 2'.$$

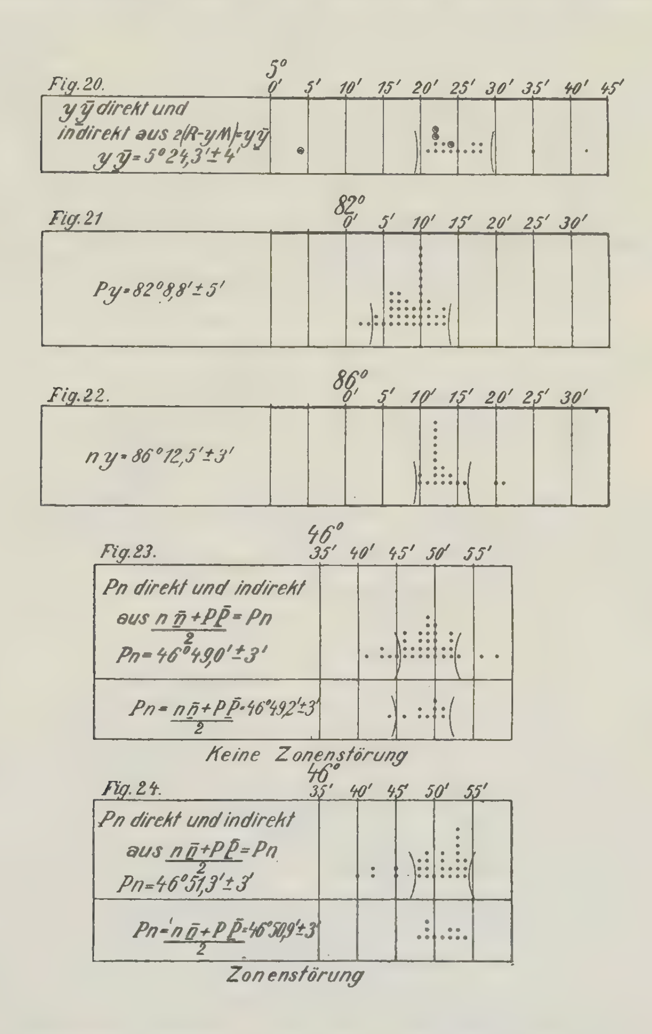
yP konnte an verschiedenen Kristallen 42 mal bestimmt werden, wie dies aus dem Häufungsbild Fig. 21 zu ersehen ist. Mit Ausschluß von zwei seitlichen Werten gelangt man hier zu dem Mittelwert

$$yP = 82^\circ 8{,}8' \pm 5'.$$

4. und 5. Die Winkel ny und nP. Die Flächen n und $\bar{n}$, die an allen Kristallen vorkommen, zeigen, wie schon erwähnt, nicht die Güte der Spaltfläche P und der gewachsenen Fläche y. Oft sind die n-Flächen so groß, daß die gewachsenen P-Flächen dagegen zurücktreten. n erscheint dann in Teilflächen zerlegt und oft wie geäzt und gestreift. Eine Störung der Lage gegen y läßt sich nicht unmittelbar erkennen, weil hier keine gute dritte Fläche der Zone herangezogen werden konnte. Anders bei der Zone Pn, wovon alsbald die Rede sein wird. Das Häufungsbild Fig. 22 enthält 21 Messungen, die unter Ausschluß von zwei Winkeln zu dem Mittelwert führen

$$ny = 86^\circ 12{,}5' \pm 3'.$$

In der Zone nP ist, wie gesagt, die weniger gute Entwicklung von n insofern deutlich, als sich bei einer größeren Zahl von Kristallen der Stufen III und IX ein Herausfallen der Flächen n uud $\bar{n}$ aus der Zone $P\bar{P}$ beobachten läßt, während bei vielen andern Kristallen keine Zonenstörung wahrgenommen werden kann. Nur durch sehr zahlreiche Messungen läßt



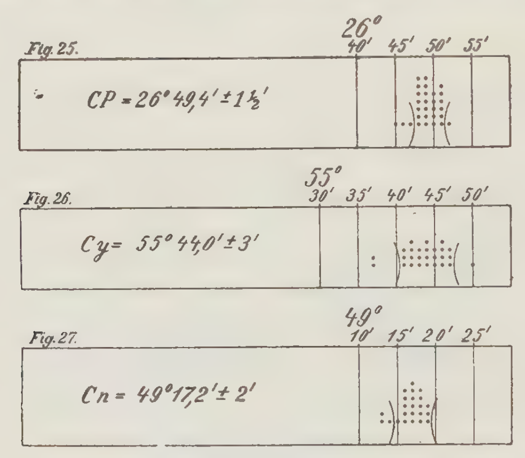
sich eine Übersicht gewinnen, die durch die Häufungsbilder in Fig. 23 und 24 wiedergegeben ist. Die Mittelwerte dieser Messungen zeigen nun, daß bei den Kristallen ohne sichtbare Zonenstörung die Flächen n und $\bar{n}$ viel besser auf die weiter unten mitgeteilten Ausgleichswerte passen, aber ihre wahre Lage doch noch nicht vollständig erreichen. Der für nP erhaltene Mittelwert an Kristallen ohne Zonenstörung ist

	gemessen	berechnet
nP	$46^\circ 49{,}0' \pm 3'$	$46^\circ 47{,}8'$,

und an Kristallen mit Zonenstörung

nP	$46^\circ 51{,}3' \pm 3'$	$46^\circ 47{,}8'$.

Erleichtert wurde auch hier wieder das Häufungsverfahren durch das Vorherrschen von Albitzwillingen, die die Messung von nP in der Regel zweimal gestatteten. Auch war durch Messung von $n\underline{n}$ eine erwünschte Bestimmung des Winkels nM möglich, der den Winkel nP zu dem bekannten Winkel PM ergänzt und damit kontrolliert. In dem unteren Teil der Fig. 23 und 24 sind die aus $n\underline{n}$-Messungen und dem bekannten Wert PM erhaltenen Winkel nP gesondert dargestellt, in dem oberen Teil sind sie mit den direkten nP-Messungen vereinigt. Man sieht, daß die beiden abhängigen Winkel nM und nP gut zusammenpassen. — Die Ablenkung von



n aus der Zone PM im Sinne der Fig. 28 wurde auch durch Messung mit dem zweikreisigen Goniometer nachgewiesen.

6., 7., 8. und 9. Die Abstände der Flächen P, y, n und M vom Pol C der Prismenzone. Für die nach der Überlegung auf S. 397 erforderliche Bestimmung der Polabstände der Flächen P, y, n und M wurden 19 der bereits einkreisig gemessenen Kristalle auch der zweikreisigen Messung unterworfen und in allen Einzelheiten, die unter dem Goniometer zugänglich waren, beobachtet.

Das Häufungsbild Fig. 25 zeigt 29 Werte von CP an verschiedenen Stufen gemessen; der Mittelwert aus 25 von diesen 29 Messungen beträgt

$$CP = 26^\circ 49{,}4' \pm 1\tfrac{1}{2}'.$$

Er ist neben $P\underline{P}$ und PM der sicherste von allen gemessenen Winkeln und zeigt nicht nur die uns schon bekannte Vortrefflichkeit der gespaltenen

P-Fläche, sondern auch die Genauigkeit der Ausbildung der Kristalle nach der Prismenzone, die ja zum Einstellen der C-Fläche gedient hat.

Die Werte für Cy sind im Häufungsbild Fig. 26 zusammengestellt. Wie aus letzterem zu ersehen, muß die Fehlergrenze etwas größer angenommen werden als bei CP. Der Mittelwert aus 24 von 28 Messungen ist

$$Cy = 55^\circ\, 44{,}0' \pm 3'.$$

Cn konnte nur an 14 von den 19 Kristallen zusammen 24 mal gemessen werden, da n nicht immer genügende Schärfe besitzt. Die geringere Güte der Fläche n ist auch hier, wie bei der Messung von nP durch das Auftreten verschiedener Doppelreflexe, die glücklicherweise nur wenige Minuten voneinander abweichen, erwiesen. Die nahe beieinander liegenden Doppelreflexe sind in ihren Mittelwerten mit verwandt worden. Häufungsbild Fig. 27 zeigt die Verhältnisse und läßt erkennen, wie die

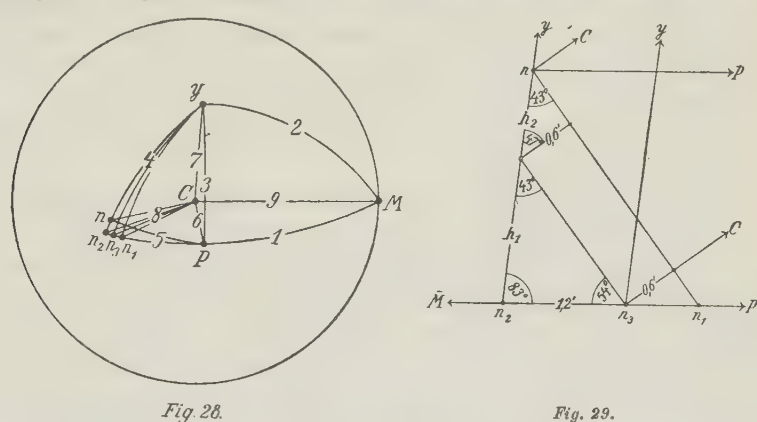


Fig. 28. *Fig. 29.*

Häufungsmethode auch bei relativ weniger guten Flächen gute Ergebnisse liefern kann. Der Mittelwert aus 20 von 24 Messungen ist

$$Cn = 49^\circ\, 17{,}2' \pm 2'.$$

Als vierter Polabstand ergibt sich der Winkel CM unmittelbar zu 90°

Ausgleich der Fundamentalwinkel und Berechnung des Achsenkreuzes.

Hiermit ist die Lage der vier Kristallflächen P, M, y und n zueinander und zum Pol der Prismenzone durch neun Winkel bestimmt, die hier noch einmal zur Übersicht zusammengestellt werden mögen.

1. $PM = 86^\circ\, 22{,}5' \pm 1\frac{1}{2}$,	5. $nP = 46^\circ\, 49{,}0' \pm 3'$,
2. $yM = 87\ \ 17{,}8 \pm 2$,	6. $CP = 26\ \ 49{,}4 \pm 1\frac{1}{2}'$,
3. $yP = 82\ \ \ 8{,}8 \pm 3'$,	7. $Cy = 55\ \ 44{,}0 \pm 3'$,
4. $ny = 86\ \ 12{,}5 \pm 3'$,	8. $Cn = 49\ \ 17{,}2 \pm 2'$,

9. $CM = 90^\circ$.

Diese Winkel sind untereinander auszugleichen, was ich nach dem Vorschlag von Herrn Geh. Rat Wülfing folgendermaßen durchführte (s. Fig. 28 und 29).

Die sehr sicher bestimmten Winkel PM und CP wurden mit $CM (= 90^\circ)$ unverändert in die weitere Rechnung übernommen. Alsdann wurde die Lage der Fläche n korrigiert. n sei die tatsächlich beobachtete Lage der Fläche $(0\bar{2}1)$, die den Mangel hat, nicht genau in die Zone $MP\bar{M}$ zu fallen und die nun durch kleine Korrekturen an Pn und Cn in die zonenrichtige Lage zu bringen ist.

n_1 sei eine zonenrichtige Lage von $(0\bar{2}1)$ mit dem gemessenen Winkel $Cn_1 (= Cn)$ und dem nicht gemessenen Winkel Pn_1.

n_2 sei eine zonenrichtige Lage von $(0\bar{2}1)$ mit dem gemessenen Winkel $Pn_2 (= Pn)$ und dem nicht gemessenen Winkel Cn_2.

n_3 sei eine zonenrichtige Lage von $(0\bar{2}1)$ nach Ausgleich der Winkel Cn und Pn. Dieser Ausgleich geschah rechnerisch folgendermaßen.

1. ΔCMP (Fig. 28) bleibt starr und daher auch Winkel $CP\bar{M} (= CPn_1 = CPn_2 = CPn_3)$.

2. ΔCPn_1 führt mittelst CP, $\sphericalangle CPn_1$ und $Cn_1 (= Cn)$ zu den Werten Pn_1, $\sphericalangle Pn_1C$ und $\sphericalangle n_1CP$.

3. ΔCPn_2 führt mittelst CP, $\sphericalangle CPn_2$ und $Pn_2 (= Pn)$ zu den Werten Pn_2, $\sphericalangle Pn_2C$ und $\sphericalangle n_2CP$.

4. ΔCPn_3 führt mittelst $\sphericalangle CPn_3 (= CP\bar{M})$, $\sphericalangle \frac{1}{2}(n_1CP + n_2CP)$ und $\sphericalangle \frac{1}{2}(Pn_1C + Pn_2C)$ zu den ausgeglichenen Werten Pn_3 und Cn_3. Man erhält

Ausgleichsrechnung	Messung an scheinbar ungestörten Kristallen	Messung an deutlich gestörten Kristallen
Pn_3 46° 47,8′	$Pn = Pn_2$ 46° 49,0′ ± 3′	46° 51,3′ ± 3′
Cn_3 49 17,8	$Cn = Cn_1$ 49 17,2 ± 2	—

Der Vergleich dieser Winkel zeigt, daß auch bei den scheinbar völlig ungestörten Kristallen Abweichungen von n etwa senkrecht zu Cn eintreten, wie dies in Fig. 28 angedeutet ist.

Entsprechend der Verschiebung der Lage von n nach n_3 muß nun zunächst auch der Winkel ny korrigiert werden. Dazu entwirft man eine Zeichnung wie Fig. 29, die die Verhältnisse der stereographischen Projektion in der Gegend von n stark vergrößert und entsprechend dem kleinen Kugelbereich in ebenen Dreiecken darstellt. Die Flächen P, C und y hat man sich hier weit draußen vorzustellen, so daß $nP \parallel n_2P$, $n_2y \parallel n_3y$, $nC \parallel n_1C \parallel n_3C$. Es genügt, wenn die Winkel Pny und PnC auf ganze Grade abgerundet bekannt sind. Die Änderung der Strecke ny in n_3y beträgt $n_3y - ny = h_1 + h_2$, also nach den ebenen Dreiecken der Fig. 29

$$h_1 = 1{,}2' \frac{\sin 54^\circ}{\sin 43^\circ} = 1{,}42'; \quad h_2 = \frac{0{,}6'}{\sin 43^\circ} = 0{,}88'.$$

Hiernach ist $n_3y = ny + h_1 + h_2 = ny + 2{,}3' = 86^\circ 14{,}8'$.

Nachdem somit durch die starre Verwendung von CM, MP und PC, sowie durch den Ausgleich von Pn und Cn die Fläche n nach n_3 verlegt ist, nachdem ferner der Winkel ny hiermit in Übereinstimmung gebracht ist, müssen noch die folgenden vier Winkel ausgeglichen werden.

I. $n_3y = 86^\circ 14{,}8'$,
II. $Cy = 55\ \ 44{,}0$,
III. $Py = 82\ \ \ 8{,}8$,
IV. $My = 87\ \ 17{,}8$.

Man bestimmt aus je zweien von ihnen den Winkel yMC bzw. yMP, die sich nur um den festgelegten Winkel CMP unterscheiden. Man benützt das Dreieck n_3My mit I und IV (und dem schon festgelegten n_3M), das Dreieck CyM mit II und IV (und $CM = 90^\circ$) und das Dreieck PyM mit III und IV (und dem schon festgelegten PM) und erhält für den Winkel yMC die drei Werte $55^\circ 41{,}7'$, $55^\circ 41{,}4'$ und $55^\circ 42{,}0'$, demnach als Mittel $55^\circ 41{,}7'$.

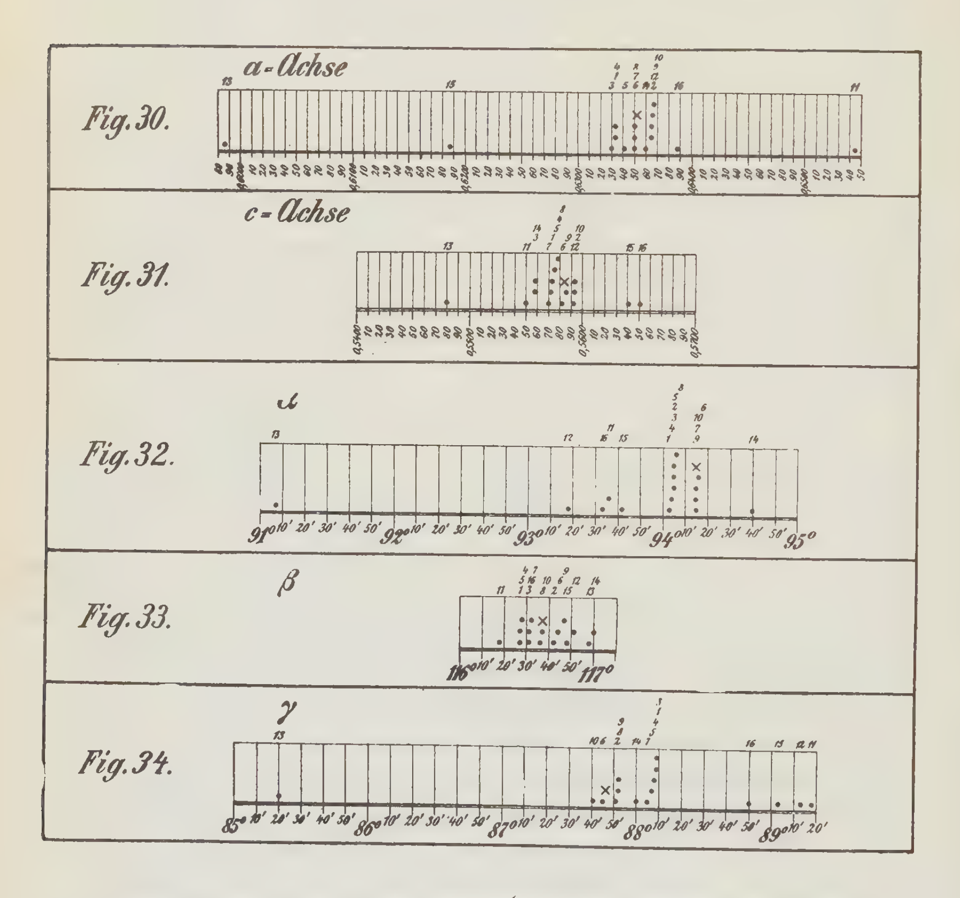
Damit nun Cy und Py genau in die Triangulation hineinpassen, müssen sie den veränderten Winkeln yMC und yMP entsprechend etwas abgeändert werden. Diese Änderungen der Seiten sind in praxi ebenso groß wie die Änderungen der gegenüberliegenden Winkel, weil die drei Seiten von M aus, nämlich My, MC und MP beinahe 90° sind. Cy wird dadurch zu $55^\circ 44{,}0' + 0{,}3' = 55^\circ 44{,}3'$ und Py zu $82^\circ 8{,}8' - 0{,}3' = 82^\circ 8{,}5'$ yM habe ich an der Änderung nicht mehr teilnehmen lassen, was bei der Geringfügigkeit der ganzen Ausgleiche wohl erlaubt sein wird. Die Unterschiede gegenüber den gemessenen Werten sind überhaupt sehr gering. Nur die Winkel gegen die Fläche n mußten wegen der Störung von n etwas größere Abänderungen, nämlich $0{,}5'$, $1{,}2'$ und $2{,}3'$ erfahren, bleiben also auch hier überall in den Fehlergrenzen. Eine Gegenüberstellung der gemessenen und ausgeglichenen Winkel möge hier folgen.

	gemessen	ausgeglichen
1.	$PM = 86^\circ 22{,}5' \pm 1\frac{1}{2}'$	$86^\circ 22{,}5'$
2.	$yM = 87\ \ 17{,}8 \pm 2$	87 17,8
3.	$yP = 82\ \ \ 8{,}8 \pm 5$	82 8,5
4.	$ny = 86\ \ 12{,}5 \pm 3$	86 14,8
5.	$nP = 46\ \ 49{,}0 \pm 3$	46 47,8
6.	$CP = 26\ \ 49{,}4 \pm 1\frac{1}{2}$	26 49,4
7.	$Cy = 55\ \ 44{,}0 \pm 3$	55 44,3
8.	$Cn = 49\ \ 17{,}2 \pm 2$	49 17,8
9.	$CM = 90\ \ \ 0{,}0$	90 0,0.

Aus diesen ausgeglichenen Winkeln berechnen sich folgende Konstanten des Albits von Rischuna:

$$a:b:c = 0{,}6352:1:0{,}5584,$$

$$\begin{array}{ll} \alpha = 94^\circ 14{,}6', & 2R - A = 86^\circ 22{,}5' = PM, \\ \beta = 116\ \ 35{,}7\ , & 2R - B = 63\ \ 29{,}4 = Pk, \\ \gamma = 87\ \ 46{,}0\ , & 2R - C = 90\ \ 22{,}6 = kM. \end{array}$$



Vergleicht man diese Werte mit den bisher an Albit gefundenen, so kann dies am schnellsten durch die Häufungsbilder geschehen, die E. A. Wülfing in seiner »Häufungsmethode« (Sitz.-Ber. Heidelb. Akad. Abt. A. 1916, 11. Abh. S. 12) gegeben hat und die hier in den Fig. 30—34 mit Ergänzung der obigen Werte von Rischuna in Form von Kreuzen abgebildet sind. Man sieht, daß die Werte für a, c, α und β im Haufen der übrigen liegen und nur γ sich etwas seitlich befindet. Der Winkel γ wird aber besonders stark durch die Messungen in der Prismenzone beeinflußt,

die wohl bei allen Albiten dieselbe Unruhe zeigen. Öfters sind diese Prismenwinkel herangezogen worden, wie auch ich dies anfangs beim Rischuna-Albit wegen der scheinbar vorzüglichen Ausbildung der Prismenflächen zu tun geneigt war.

Eine Gewähr für die sichere Festlegung des Achsenkreuzes des Albits von Rischuna bietet einerseits die Umgehung der Prismenflächen und sonstiger verhältnismäßig schlecht oder seltener gut ausgebildeten Flächen, andererseits die Anwendung der Häufungsmethode, die gerade bei einem so unruhig gewachsenen Mineral wie Albit die Fülle der Beobachtungen zu übersehen und zu sichten erlaubt.

XIX. Über kristallographische Achsen in stereochemischer Hinsicht.

Von

F. Rinne in Leipzig.

I.

Die von Chr. S. Weiß in unsere Wissenschaft eingebürgerten kristallographischen Achsen haben die hohe Bedeutung, die der Genannte diesen Richtungen beilegte, im Fortschreiten der kristallographischen Forschung durchaus bewahrt. Wenn Weiß in seiner 1809 vor der philosophischen Fakultät in Leipzig gehaltenen Antrittsvorlesung de indagando formarum cristallinarum charactere geometrico principale dissertatio vermerkt: axis vero linea est omnis figurae dominatrix, so tritt dies Moment einer Gestaltsbeherrschung in der Tat schon im Falle der niederen Kristallklassen bei schicklicher Auswahl der Leitrichtungen heraus, vollends aber bei allen rhythmisch gebauten Gestalten bezüglich der Wirtelrichtung, ganz wie es Weiß, beredt schildernd, vermerkt: circa quam omnia aequabiliter sunt disposita. Eam omnia spectant, eaque quasi communi vinculo et communi inter se contactu tenentur.

Am ehesten gewinnt man den Einblick in diese Achsenbedeutung bei einer Gruppierung der 32 Klassen in folgender Tabelle[1]).

Baustufen	I. Gyrische Herleitung					II. Gyroidische Herleitung	
	1. Pediale Stufe	2. Pinakoidale Stufe	3. Sphenoid. Stufe	4. Domatische Stufe	5. Prismat. Stufe	1a. Pediale Stufe	4 a. Sphenoid. Stufe
Urformen (Protomorphen): Triklines und monoklines System	*p*	*pi*	*s*	*d*	*m*	—	—
Digyraler Rhythmus der Urformen: Rhombisches System	$\boxed{2p}$	$\boxed{2pi}$	2*s*	2*d*	2*m*	—	—
Trigyraler Rhythmus der Urformen: Trigonales System	3*p*	3*pi*	3*s*	3*d*	3*m*	$\underline{3}p$	$\underline{3}s$
Tetragyraler Rhythmus der Urformen: Tetragonales System	4*p*	4*pi*	4*s*	4*d*	4*m*	$\underline{4}p$	$\underline{4}s$
Hexagyraler Rhythmus der Urformen: Hexagonales System	6*p*	6*pi*	6*s*	6*d*	6*m*	—	—
Isometrischer (oktantenweise trigyrischer) **Rhythmus** der Urformen: Isometrisches System	*ip*	*ipi*	*is*	*id*	*im*	—	—

1) Die Bezeichnungen der Klassen wären z. B. zu lesen drei p, drei pi usw., drei Strich p, drei Strich s, bzw. in beschreibender Form, z. B. ebenfalls in der dreizähligen

In ihr stehen in erster Querreihe die Urformen (Protomorphen): das Pedion p, Pinakoid pi, Sphenoid s, Doma d und Prisma m sowie weiterhin auf den Querlinien die isorhythmischen Reihen der Systeme in dem Sinne, daß jeweils die Längsanordnungen der Tabelle isoprotomorphe Glieder dieser Rhythmen vorstellen. Die einfache (gyrische) Wiederholung liefert den Hauptteil der kristallographischen Möglichkeiten; er wird durch zusammengesetzten (gyroidischen) Wirtelbau, soweit er neues hervorbringt, ergänzt[1]).

So stellen sich die kristallographischen Achsen nicht nur als die pädagogisch wertvollen Bezugssysteme für die Bekundung der Flächenanlagen dar, sondern auch als ein beherrschender Ausdruck wichtiger Symmetrieverhältnisse. Im Sinne der Feinbaulehre kommt aber noch hinzu, daß sie bevorzugten Reihungsrichtungen von Teilchen entsprechen, sei es von Atomen oder von Baugruppen. Solche sich periodisch wiederholende »Leptylschnüre« mit ihren vektoriell gesetzmäßig von einander abweichenden Reihungsdichten und entsprechend wechselnder physikalisch-chemischer Art sind sicherlich für die Umstände des Wachstums, der Auflösung und sonstiger chemischer Umsetzung von Bedeutung. Es bestätigt das in neuer Ausdrucksweise die Worte von Chr. S. Weiß in seiner erwähnten Rede: nos scilicet istas lineas, in quibus characteres formarum crystallinarum principales cernantur, non pure geometricas, i. e. physice mortuas, et ignavas, agendi vi nulla praeditas, sed utique actuosas esse contendimus, h. e. in his lineis directiones videmus, in quibus praecipue agant vires, quae formam nasci jubeant. Es erschien ihm das als ein bedeutsamer leptonologischer Gegensatz zum Wesen der Flüssigkeiten: nam ante crystallisationem ipsam, v. c. in liquido, ex quo crystalli oriundae erant, ullam fuisse quasi particularum formam, observatione annuente constanter negamus. Dem wird man allerdings im Hinblick auf die sicherlich anzunehmenden »leptonischen Vorformen der Kristallisation« nicht mehr voll beipflichten.

Reihe, trigyrisch pedial, trigyrisch pinakoidal, trigyrisch sphenoidisch, trigyrisch domatisch, trigyrisch prismatisch, wofür Natriumperjodat, Dolomit, Quarz, Turmalin, Kalkspat Beispiele sind. Es schließen sich an trigyroidisch pedial (Beispiel noch unbekannt), trigyroidisch sphenoidisch (Benitoit). Beim oktantenweise trigyrischen isometrischen Rhythmus läßt sich die Herleitung als isometrisch pedial usw. kennzeichnen. Im Hinblick auf die Gleichlänge der drei Millerschen Achsen auch des trigonalen Systems, liegt es nahe, zur Unterscheidung den Ausdruck orthoisometrisch in Gebrauch zu nehmen; indes erscheint dies im Hinblick auf das im Namen inbegriffene Gleichmaß auch aller Winkel zwischen den Achsen im isometrischem System nicht durchaus geboten.

1) Vgl. F. Rinne, Elementare Einführung in die kristallographische Formenlehre und Anleitung zu kristallographisch-optischen sowie röntgenographischen Untersuchungen. 3. Aufl. Leipzig, Verlag Dr. M. Jaenecke.

Im Anschluß an diese Würdigung der Bedeutsamkeit kristallographischer Achsen möge es weiterhin gestattet sein, an Hand einiger neueren röntgenographischen Erkundungen die Achsenrichtungen im Sinne einer stereochemischen Dimensionierung wichtiger physikalisch-chemischer Massen zu benutzen, und zwar im besonderen zum Zwecke einer möglichst vereinfachten Darlegung von Umständen, die für den Feinbau der Kristalle wesentlich sind. Als Beispiel sei zunächst eine rhombische Kristallart, der Anhydrit, herangezogen, dessen kristallstrukturelle Bearbeitung in meinem Institut dafür genügend vorangeschritten ist.

II.

1. Kristalleinheitsvolum. Kristalleinheitsgewicht. cm-Kristallachsen.

Das Achsenverhältnis des Anhydrits beträgt $a:b:c = 0{,}8932:1:1{,}0008$. Sein spezifisches Gewicht ist $= 3{,}0$. Damit läßt sich, sofern $b = 1$ cm gesetzt wird und a sowie c entsprechend gemessen werden, leicht eine körperliche kristallographische Einheit aufstellen: das Kristalleinheitsvolum $V_K = a \cdot b \cdot c$ ccm. Ein jedes der Kubikzentimeter dieses Volums wiegt soviel g wie das spezifische Gewicht G der Substanz besagt, so daß $V_K \cdot G$ das Kristalleinheitsgewicht G_K ausmacht. In V_K; V_G sowie a, b, c hat man also drei anschauliche Werte in cm-Maß. Beim Anhydrit sind es

$$V_K = 0{,}8939 \text{ ccm}; \quad G_K = 2{,}6817 \text{ g}; \quad a_K = 0{,}8932 \text{ cm}; \quad b_K = 1 \text{ cm}; \quad c_K = 1{,}0008 \text{ cm}.$$

2. Molvolum. Molgewicht. Molachsen.

Ein Mol besagt soviel g als die Molekular- bzw. Atomgewichtszahl angibt[1]). Beim Anhydrit $CaSO_4$ handelt es sich also um $40 + 32 + 4 \cdot 16 = 136$ g dieser Substanz. Diese Gewichtswenge Anhydrit läßt sich in ccm bezeichnen, sofern man aus der Angabe der g-Zahl, die einem ccm zukommt, durch ihre Division in die Grammzahl des Mols die der ccm im Mol findet. Dem Molgewicht G_M des Anhydrits $= 136$ g entspricht das Molvolum $V_M = \frac{136}{3{,}0} = 45{,}33$ ccm. Die Molachsen a_M; b_M; c_M erhält man

1) Es handelt sich beim Mol also um g. Der übliche Name Grammolekül bekundet grammatikalisch aber nicht g sondern Molekül als Gegenstandswert des Ausdrucks. Besser würde es Mologramm heißen als die Anzahl von g, welche die Molekulargewichtszahl angibt, entsprechend z. B. dem Ausdruck Kilogramm $= 1000$ g. Gleiches gilt für die Bezeichnung Grammatom. Indes wird man eingebürgerte Namen nicht ändern.

in cm durch einfache Rechnung. Man findet beim Anhydrit $a_M = 3{,}306$ cm; $b_M = 3{,}701$ cm; $c_M = 3{,}705$ cm. Kristallographisch formatisiert ist also das Anhydrit-Mol 3,3 cm breit, 3,7 cm lang und 3,7 cm hoch. Man darf beim Mol sich also nicht etwa molekulare Dimensionen vorstellen. Ersichtlich liegt in den Molachsen nichts anderes vor als die von Becke und Muthmann eingeführten topischen Achsen, und zwar im cm-Maß[1].

3. Leptonbereich. Leptongewicht. Leptonische Achsen.

Die hohe physikalisch-chemische Bedeutung des Mol wird durch die Loschmidtsche Zahl Z herausgehoben[2]. Darnach sind im Mol $6{,}05 \cdot 10^{23}$ Leptonen (je nachdem Moleküle oder Atome) enthalten. Es ist also ein leichtes, aus dem Molvolum V_M durch Division mit Z das Leptonbereich (Molekül- bzw. Atombereich) V_L und entsprechend durch Division von G_M durch Z das Leptongewicht (Molekül- bzw. Atomgewicht) G_Z in g zu erhalten[3]. Für Anhydrit als Beispiel findet man $V_L = 74{,}93 \cdot 10^{-24}$ ccm; $G_L = 224{,}79 \cdot 10^{-24}$ g; sowie als leptonische Achsen $a_L = 3{,}909 \cdot 10^{-8}$ cm; $b_L = 4{,}376 \cdot 10^{-8}$ cm; $c_L = 4{,}380 \cdot 10^{-8}$ cm.

4. Zellenbereich. Zellengewicht. Zellenachsen.

Der kristallographische Elementarkörper (die Zelle nach einem Ausdruck von P. v. Groth, Elemente der physikalischen und chemischen Kristallographie S. 77) enthält n Moleküle. n läßt sich röntgenographisch feststellen[4].

---

1) Ihre Kennzeichnung als cm-Längen hat schon V. M. Goldschmidt in dieser Zeitschrift besprochen. (V. M. Goldschmidt, die physikalische Bedeutung der topischen Parameter. Diese Zeitschr. **51**, S. 25, 1913.)

2) Die für die Leptonenlehre grundlegende Loschmidtsche Zahl $6{,}05 \cdot 10^{23}$ wird oft fälschlich Avogadrosche Zahl genannt. Der Satz Avogadros besagt aber lediglich, daß in gleichgroßen, unter gleichen physikalischen Bedingungen stehenden gaserfüllten Räumen eine gleiche Anzahl von Molekülen (bzw. freie Atome) enthalten sind. Erst Josef Loschmidt bestimmte 1865 die Zahl Z der Moleküle in der Volumeinheit bzw. im Mol. Setzt man die Masse des Wasserstoffatoms $= M$, so ist $Z \cdot M = 1{,}0077$ g (Gewicht eines Grammatoms Wasserstoff).

3) Der leptonische Bereich im Kristall ist natürlich nicht ident mit der individuellen Größe der Atome bzw. Moleküle; es handelt sich vielmehr um den gesamten anisotropen Anteilsraum, der bei der Aufteilung des Kristalls dem Atome bzw. Moleküle zukommt, und der sich somit aus dem leptonischen inneren Gestaltsraum und dem zugehörigen freien leptonischen äußeren Wirkungsraum zusammensetzt.

4) und zwar in verhältnismäßig einfacherer Art als etwa die Erkundung der Kristallstruktur im Einzelnen. Die Kenntnis letzterer ist für die Bestimmnng von n nicht Bedingung.

Da nach obigem der Bereich V_L für ein Molekül bekannt ist, so steht der Zellenbereich V_Z zum leptonischen Bereich V_L in der Beziehung $V_Z = n \cdot V_L$. Entsprechend gibt $n \cdot L_Z$ das der Zelle im Punktsystem anteilige Gewicht G_Z an. Für Anhydrit, dessen n nach in meinem Institut von Dr. Schiebold gemachten Messungen sich auf 4 stellt, ist $V_Z = 299{,}72 \cdot 10^{-24}$ ccm; $G_Z = 899{,}16 \cdot 10^{-24}$ g; $a_Z = 6{,}205 \cdot 10^{-8}$ cm; $b_Z = 6{,}947 \cdot 10^{-8}$ cm; $c_Z = 6{,}953 \cdot 10^{-8}$ cm.

III.

Es erscheint von besonderem Interesse, die Änderung der Wirkungsweise der Kräfte kennen zu lernen, welche die kristalline Materie zusammenhalten, wenn letztere unter den Einfluß anderer physikalischer oder chemischer Umstände gerät.

1. Als Beispiel für die Wirkung der Temperatur auf die in Rede stehenden Ausmaße seien hier die homogenen Deformationen angeführt, welche einige Alkalihalogenide erfahren[1]):

Homogene Deformation von Alkalihalogeniden durch die Wärme.

Substanz	T	Spez. Gewicht	Kristalleinheits- Volum ccm	Kristalleinheits- Gewicht g	Kristalleinheits- Achsen a cm	Mol- Volum ccm	Mol- Gewicht g	Mol- Achsen a cm	Lepton- Volum 10^{-24} ccm	Lepton- Gewicht 10^{-24} g	Lepton- Achsen a 10^{-8} cm	Zellen- Volum 10^{-24} ccm	Zellen- Gewicht 10^{-24} g	Zellen- Achsen a 10^{-8} cm
$NaCl$	20°	2,173	1	2,173	1	26,90	58,46	2,996	44,47	96,63	3,543	177,58	386,52	5,628
	500°	2,023	1,074	2,173	1,024	28,89	58,46	3,069	47,77	96,63	3,628	191,08	386,52	5,764
KCl	20°	1,990	1	1,990	1	37,64	74,56	3,346	61,93	123,24	3,956	247,72	492,96	6,280
	500°	1,855	1,073	1,990	1,0236	40,19	74,56	3,425	66,43	123,24	4,050	265,72	492,96	6,429
KBr	20°	2,756	1	2,756	1	43,19	119,02	3,508	71,38	196,73	4,148	285,52	786,92	6,585
	500°	2,512	1,097	2,756	1,0315	47.39	119,02	3,619	78,33	196,73	4,278	313,32	786,92	6,792
KJ	20°	3,134	1	3,134	1	52,97	166,02	3,756	87,56	274,41	4,441	350,24	1097,64	7,049
	500°	2,801	1,119	3,134	1,0381	59,27	166,02	3,849	97,96	274,41	4,610	391,84	1097,64	7,318

Weiter unten sind diese wie ersichtlich geringen Veränderungen des Feinbaues durch die Wärme mit denen durch stoffliche Einflüsse verursachten verglichen.

---

1) Dabei ist die quadratische Formel $l_t = l_{20} \dfrac{1 + at + bt^2}{1 + 20a + 400b}$ benutzt.

Als weiteres Beispiel sei der Quarz herangezogen, der in feinbaulicher Hinsicht durch den Umschlag $3s \rightleftarrows 6s$ von besonderem Interesse ist[1]):

Homogene Deformation des Quarzes durch die Wärme.

Quarzart	Temperat.	Spez. Gew.	Kristalleinheits- Volum ccm	Kristalleinheits- Gewicht g	Kristalleinheits- Achsen cm $c:a$	Mol- Volum ccm	Mol- Gewicht g	Mol- Achsen cm a	Mol- Achsen cm c	Lepton- Volum 10^{-24} ccm	Lepton- Gewicht 10^{-24} g	Lepton- Achsen 10^{-8} cm a	Lepton- Achsen 10^{-8} cm c	Zellen- Volum 10^{-24} ccm	Zellen- Gewicht 10^{-24} g	Zellen- Achsen 10^{-8} cm a	Zellen- Achsen 10^{-8} cm c	n
β	20°	2,649	0,9527	2,524	1,1001	22,764	60,3	2,880	3,1685	37,62	99,67	3,40	3,747	112,87	299,0	4,911	5,403	3
	514	2,566	0,9496	2,437	1,0955	23,493	60,3	2,914	3,195	38,83	99,67	3,445	3,777	116,49	299,0	4,969	5,448	
	561	2,550	0,9477	2,417	1,0943	23,647	60,3	2,922	3,193	39,09	99,67	3,456	3,782	117,26	299,0	4,983	5,453	
	573	2,542	0,9472	2,409	1,0938	23,716	60,3	2,925	3,200	39,20	99,67	3,459	3,784	117,60	299,0	4,988	5,457	
Sprung																		
α	573°	2,5176	0,9459	2,382	1,0923	23,951	60,3	2,936	3,2075	39,59	99,67	3,472	3,793	118,76	299,0	5,007	5,470	3
	704	2,5214	0,9457	2,384	1,0920	23,916	60,3	2,935	3,205	39,53	99,67	3,467	3,790	118,59	299,0	5,005	5,466	

Recht kennzeichnend ist das Maß der Änderungen Δ in den verschiedenen Temperaturintervallen. Als abgerundeter Anhalt sei folgendes herausgehoben (Anzahl der Nullen durch Zahlen über 0):

Im Intervall	Spez. Gew.	Kristalleinheits- Volum ccm	Kristalleinheits- Achsen cm $c:a$	Mol- Volum ccm	Mol- Achsen cm a	Mol- Achsen cm c	Lepton- Volum 10^{-24} ccm	Lepton- Achsen 10^{-24} ccm a	Lepton- Achsen c	Zellen- Volum 10^{-8} cm	Zellen- Achsen 10^{-8} cm a	Zellen- Achsen c	n
Änderung für 1°	3	5	5	2	4	4	2	4	4	2	3	4	3
20°—514°	0,0168	0,063	0,0931	0,0148	0,0688	0,0537	0,0245	0,0911	0,0607	0,0733	0,0118	0,0911	
	3	4	4	2	3	4	2	3	3		3	3	
514°—561°	0,0247	0,0405	0,0256	0,0328	0,0170	0,0575	0,0554	0,0234	0,0106	0,0164	0,0298	0,0106	
	3	4	4	2	3	3	2	3	3		3	3	
561°—573°	0,0667	0,0417	0,0417	0,0575	0,0250	0,0192	0,0917	0,0250	0,0167	0,0283	0,0417	0,0334	
Sprung													
	4	5	5	3	5	4	3	4	4	2	4	4	
573°—701°	0,029	0,026	0,0259	0,030	0,086	0,0199	0,052	0,0431	0,0259	0,0147	0,017	0,0345	

1) Bezüglich der spez. Volumina vgl. A. L. Day, R. B. Sosman und J. C. Hostetter, Bestimmung der Dichte von Mineralien usw. N. Jahrb. f. Mineral. B. B. **40**, 119, 1916. Hinsichtlich der morphologischen Daten F. Rinne und R. Kolb, Geometrisches zur Modifikationsänderung von α- in β-Quarz. Zentralbl. f. Min. 1911, 65.

Angeschlossen sei ein durchgehender Vergleich von Kalkspat und Aragonit, welch letzterer wie bekannt beim Erhitzen über 335° in die feinbaulichen Verhältnisse des Kalkspats hinübergleitet[1]):

Vergleich von Aragonit und Kalkspat.

	Spez. Gew.	Kristalleinheits-			Mol-			Lepton-			Zellen-		
		Volum	Gewicht	Achsen	Volum	Gewicht	Achsen	Volum	Gewicht	Achsen	Volum	Gewicht	Achsen
		ccm	g	cm	ccm	g	cm	10^{-24} ccm	10^{-24} g	10^{-8} cm	10^{-24} ccm	10^{-24} g	10^{-8} cm
Aragonit	2,93	0,4485	1,314	$a = 0{,}6224$ $b = 1$ $c = 0{,}7206$	34,13	100,07	$a = 2{,}638$ $b = 4{,}238$ $c = 3{,}054$	56,41	165,4	$a = 3{,}12$ $b = 5{,}01$ $c = 3{,}61$	225,64	661,6	$a = 4{,}95$ $b = 7{,}95$ $c = 5{,}73$
Kalkspat	2,71	0,9244	2,505	$a = 1$ (Rhomboederkante)	36,93	100,07	$a = 3{,}418$	61,03	165,4	$a = 4{,}04$	244,14	661,6	$a = 6{,}41$

2. Wie P. v. Groth hervorhob, sind die homogenen Deformationen der Kristalle durch isomorphe Beimischung ein Gegenstück zu den Wandlungen durch Wechsel der Temperatur. Man wird sich die Verhältnisse als ein feinbauliches Vikarieren von Baugruppen (Leptylen), das mit einer Gestaltsveränderung letzterer und Umdimensionierung ihrer Abstände unter dem Einfluß des chemischen Komplexfeldes verbunden ist, vorzustellen haben[2]). Das Wirkungsmaß solcher stofflicher Beeinflussung erreicht einen bedeutend höheren Grad als der Wandel im physikalischen Felde[3]). Zum Vergleich seien nachstehend die Deformationen zusammengestellt, die z. B. *KCl* erfährt

a) beim Wechsel der Temperatur von 20° auf 500°, } Vgl. Tab.
b) beim völligen Ersatz von *Cl* durch *Br* bzw. *J*. } S. 412.

Wie gewaltig ein stoffliches Feld sich morphologisch ändernd betätigen kann, erkennt man beim Versuch der Durchtränkung von Kristallen. Für gewöhnlich ist er unausführbar. Dann beschränkt sich die Wirkung des chemischen Feldes auf die Kristalloberfläche, so wenn man z. B. einen Steinsalzkristall in Wasser hängt. Der morphotrope Einfluß ist dann unmerklich, die Wirkung des stofflichen Feldes zeigt sich lediglich in den Peripherievorgängen des Wachstums und der Lösung. Bei Eiweißkristallen ist indes eine förmliche Durchtränkung, entsprechend dem Wärmeeffekt, möglich. Es ergeben sich dann, wie bei letzterem, homogene Deformationen und zwar von erstaunlich hohem Maße[4]).

---

1) Nähere Umstände werden von K. Wünscher (Diss. Leipzig) veröffentlicht werden.

2) F. Rinne, Zum Feinbau isomorpher Stoffe. Zentralbl. f. Mineral. 1919, S. 161.

3) P. Niggli, Bau einf. u. isotyper Kristalle. Ber. d. S. G. d. W. **67**, 364, 1915.

4) Vgl. F. Rinne, Die Kristalle als Vorbilder des feinbaulichen Wesens der Materie, S. 94 (Berlin 1921, Gebr. Bornträger), wo die einschlägigen Beobachtungen von A. F. W. Schimper ein feinbauliche Würdigung erfahren.

		Spez. Gewicht	Mol- Volum ccm	Mol- Achsen cm	Lepton- Volum 10^{-24} ccm	Lepton- Achsen 10^{-8} cm	Zellen- Volum 10^{-24} ccm	Zellen- Achsen 10^{-8} cm
KCl	20°	1,990	37,64	3,346	61,93	3,956	247,72	6,280
	500°	1,885	40,19	3,425	66,43	4,050	265,72	6,429
Δ		**0,005**	**2,55**	**0,079**	**4,50**	**0,094**	**18,00**	**0,149**
KCl	20°	1,990	37,64	3,346	61,93	3,956	247,72	6,280
KBr	20°	2,756	43,19	3,508	71,38	4,148	285,52	6,585
Δ		**0,766**	**5,55**	**0,162**	**9,45**	**0,192**	**37,80**	**0,305**
KBr	20°	2,756	43,19	3,508	71,38	4,148	285,52	6,585
KJ	20°	3,134	52,97	3,756	87,56	4,441	350,24	7,049
Δ		**0,378**	**9,78**	**0,248**	**16,18**	**0,293**	**64,72**	**0,464**
KCl	20°	1,990	37,64	3,346	61,93	3,956	247,72	6,280
KJ	20°	3,134	52,97	3,756	87,56	4,441	350,24	7,049
Δ		**1,144**	**15,33**	**0,410**	**25,63**	**0.485**	**102,52**	**0,769**

Der morphologische Effekt bei der Temperaturerhöhung um 500° an *KCl* steht also zur stofflichen Wirkung beim Ersatz von *Cl* durch *Br* bzw. von *Cl* durch *J* z. B. hinsichtlich der leptonischen Achsen im Verhältnis 0,094 : 0,192 : 0,485 = 1 : 2,043 : 5,160. Man wird sich das entsprechend der wechselseitigen Wirkung von Bauteilchen aufeinander so zu denken haben, daß sowohl der Wirkungsbereich des Metalls als auch der des Halogens sich jeweils ändert: die Raumbeanspruchung eines Leptons hängt auch von seinen jeweiligen andersartigen Genossen ab[1]).

IV.

Die oben dargelegten Betrachtungen stehen in engem Zusammenhange mit der von P. v. Groth in unsere Wissenschaft eingeführten Lehre von der Morphotropie. Bezüglich der Anwendung dieser Bezeichnung erscheint es mir zweckmäßig, mit dem Genannten den Generalnamen Morphotropie für alle sich ergebenden gestaltlichen Änderungen zu bewahren, seien sie am Kristall mit den makroskopischen Hilfsmitteln erkennbar oder im feinbaulichen Sinne zu erschließen. Als Unterabteilungen dieser allgemeinen Morphotropie stellen sich dar die Verhältnisse der Kristallmorphotropie, Molmorphotropie, Zellenmorphotropie und Leptomorphotropie. Die von A. Johnsen benutzte Bezeichnung Topotropie, welcher die Ortsveränderung von Atomen zum gedanklichen Gegenstand hat, wird zweckmäßig auf die

1) Vgl. K. Fajans und H. Grimm, Über die Molekularvolumina der Alkalihalogenide. Zeitschr. f. Physik **2**, 299, 1920.

Zellen- und Leptomorphotropie als Unterabteilungen der Morphotropie beschränkt. Gegensatz zwischen Morphotropie und Isomorphie besteht dem Wesen der Dinge entsprechend nicht; man betrachtet letztere mit Recht gern als Unterfall der ersteren. Einen mehr oder minder ausgeprägten physiologischen Anhalt für das eine oder andere hat man im Bestehen oder Nichtbestehen isomorpher Mischungen.

Daß zwischen dem physikalischen Effekt der Temperaturveränderung und dem stofflichen Einfluß eine naturgemäße Verwandtschaft besteht, ist schon S. 414 hervorgehoben. Danach kann man von physikalischer und chemischer Morphotropie sprechen.

Mitteil. a. d. Inst. f. Min. u. Petrogr.
d. Univ. Leipzig. N. F. Nr. 143.

XX. Kürzere Originalmitteilungen und Notizen.

Autorreferate über die auf der 7. Jahresversammlung (8.—10. April 1921) der Deutschen Mineralogischen Gesellschaft in Göttingen gehaltenen Vorträge.

1. P. J. Beger (in Tübingen): **Ergebnisse statistischer Untersuchungen über den Chemismus der Lamprophyre.**

Gegenüber der Ansicht, daß den einzelnen Lamprophyrarten ein gewisser, innerhalb nicht zu weiter Grenzen schwankender Chemismus zukomme, führte die Untersuchung der Lausitzer Lamprophyre zu der Überzeugung, daß eine Unterscheidung der Arten durch die chemische Zusammensetzung nicht möglich ist, sondern daß allein Mineralbestand und Struktur für die Benennung eines lamprophyrischen Ganggesteins maßgebend sein können.

Daraus ergab sich die Frage, ob das eine provinziale Eigentümlichkeit oder eine allgemeine Erscheinung sei.

Zur Lösung des Problems erschienen zwei Wege gangbar: Es konnten die Lamprophyre in ihrem genetischen Zusammenhang, also diejenigen einzelner petrographischer Provinzen für sich betrachtet werden, oder aber konnte die Gesamtheit der Lamprophyre, ohne Rücksicht auf ihre Herkunft, der Untersuchung zugrunde gelegt werden. Aus mehreren Gründen wurde der zweiten Möglichkeit, die eine statistische Behandlung gestattet, der Vorzug gegeben.

Es ist hier nicht angängig, die mannigfachen Ergebnisse der Arbeit darzulegen, sondern es können nur die Ziele angedeutet werden, in deren Richtung geleuchtet werden mußte. In erster Linie handelte es sich darum, die chemischen Charaktere der einzelnen Lamprophyrarten festzustellen. Alsdann war zu klären, ob und welche chemischen Unterschiede diese Arten aufweisen. Ein Vergleich mit den von P. Niggli aufgestellten Magmentypen (Cbl. f. Min., 1920, S. 161) ermöglichte eine chemische Klassifikation der Lamprophyre. Daran schloß sich eine Betrachtung der drei magmatischen Reihen, auf die sie sich der Klassifikation zufolge verteilen. Die auffällige Übereinstimmung der Reihentypen legte eine Untersuchung des Gesamtcharakters der Summe aller Lamprophyre nahe. Daraus ergaben sich wertvolle Hinweise auf das Wesen der magmatischen Differentiation. Zwecks schärferer Abgrenzung der echten Lamprophyre war schließlich noch ein Eingehen auf die »lamprophyrischen Schlieren bzw. Randfazies« und die »lamprophyrischen Ergußgesteine« notwendig. Die auf statistischem Wege gewonnenen Erkenntnisse fanden ihre Bestätigung durch eine Prüfung des Verhaltens der Lamprophyre innerhalb einzelner petrographischer Provinzen.

An der Diskussion beteiligten sich die Herren: Milch, Niggli, Beger.

2. A. Ehringhaus (in Göttingen): **Über Dispersion der Doppelbrechung.**

Es wurden zunächst drei Tabellen gezeigt:

1. Tabelle. Zusammenstellung von etwa 80 doppelbrechenden Kristallen, geordnet nach der reziproken relativen Dispersion der Doppelbrechung $N = \frac{\varDelta D}{\varDelta F - \varDelta C}$, wo $\varDelta C$, $\varDelta D$ und $\varDelta F$ bzw. die Doppelbrechung für die C-, D- und F-Linie bedeuten. In der Tabelle kommen alle möglichen N, von großen positiven bis zu großen negativen vor. Die Werte $\pm\infty$, nach denen diese Zahlen hinstreben, entsprechen solchen Kristallen, welche im parallelen polarisierten Licht vollkommen normale Interferenzfarben zeigen ($\varDelta F - \varDelta C = 0$). Je kleiner N wird, desto mehr weichen diese Farben von den normalen ab. $N \geqq +30$, Farben normal. $N < +30$ bis $+0{,}68$, Farben übernormal. $N < +0{,}68$ bis $-1{,}76$, Farben anormal. $N > -1{,}76$ bis -30, Farben unternormal. $N > -30$, Farben wieder normal.

2. Tabelle. Analoge Zusammenstellung wie 1 von optisch aktiven Kristallen. $R = \frac{\varrho_D \cdot \lambda_D}{\varrho_F \cdot \lambda_F - \varrho_C \cdot \lambda_C}$, wo ϱ_C, ϱ_D und ϱ_F die spezifischen Drehungsvermögen, λ_C, λ_D und λ_F die Wellenlängen bzw. der C-, D- und F-Linie bedeuten. Die Werte R in dieser Tabelle sind alle positiv und entsprechen sehr deutlich bis stark übernormalen Farbenfolgen. Die Werte $R = +2{,}78$ (Tabelle 2) und $N = +33{,}7$ (Tabelle 1) für Quarz lassen erkennen, daß die durch Rotationsdispersion zustandekommenden Farben bei diesem Kristall sehr deutlich übernormal, die durch die gewöhnliche Doppelbrechung entstehenden Farben dagegen ganz normal sind.

Tabelle 2. Relative Dispersion der Doppelbrechung optisch aktiver Kristalle.

	R	ϱ_D
Rohrzucker I	4,57	1,675
$Na_2O_8J_2 \cdot 6\,H_2O$	3,53	19,4
R.-Weinsäure	3,39	10,58
Rohrzucker II [‖(100)]	3,06	5,357
NaO_3Cl	2,98	3,175
$SrS_2O_6 \cdot 4\,H_2O$	2,83	2,80
Quarz	2,78	17,22
$K_2S_2O_6$	2,77	8,19
$CaS_2O_6 \cdot 4\,H_2O$	2,35	2,08
$PbS_2O_6 \cdot 4\,H_2O$	2,26	5,45
NaO_3Br	1,58	2,12

3. Tabelle. Sie zeigt am Beispiel des rhombischen KNO_3, daß die Werte N und damit auch die Interferenzfarbenfolgen sich mit der Richtung der Lichtfortpflanzung im Kristall sehr stark ändern können. N durchläuft hier nämlich allein in der Ebene der optischen Achsen (100) fast alle Zahlen zwischen $+$ und $-\infty$. Der Übergang durch Null findet in den Richtungen der optischen Achsen für die D-Linie, derjenige durch $\mp\infty$ in den um etwa $7^\circ 30'$ zur spitzen Bisektrix geneigten Richtungen statt.

Demonstrationen.

Zu Tabelle 1. Die Änderung der Interferenzfarbenfolgen mit den Werten N wurde durch Projektion einer Auswahl von acht Kristallkeilen im parallelen polarisierten Licht, zwischen gekreuzten Nikols, gezeigt:

1. Anhydrit ‖(001), $N_{(\gamma-\beta)} = +46{,}4$; Farben sehr normal.
2. Quarz ‖ opt. Achse, $N = +33{,}7$; Farben normal.
3. $MgSO_4 \cdot 7\,H_2O$ ‖(010), $N_{(\gamma-\beta)} = +18{,}9$; Farben merklich übernormal.
4. $SrS_2O_6 \cdot 4\,H_2O$ ‖ opt. Achse, $N = +1{,}8$; Farben stark übernormal.

5 und 6. $KLiSO_4$ ‖ opt. Achse, $N = -2{,}2$; Farben sehr stark unternormal.

7. Brucit ∥ opt. Achse, $N = -7{,}1$; Farben stark unternormal.
8. Borax ⊥ sp. Bis., $N = -15$; Farben noch deutlich unternormal.

Zu Tabelle 2.

9. Quarzkeil ⊥ opt. Achse von 30° Winkel, durch Glaskeil von demselben Winkel zu einer planparallelen Platte ergänzt, wurde zur Demonstration der durch Rotationsdispersion entstehenden Farben wie die vorigen Keile projiziert. Die Beleuchtung geschah mit dem möglichst gut parallelen Licht eines Kollimators. Farben sehr deutlich übernormal.

Zu Tabelle 3. Die Änderung der Interferenzfarben mit der Richtung der Lichtfortpflanzung in einem Kristall wurde an Kristallkeilen demonstriert, welche, um diese Richtung ändern zu können, an der Drehachse eines mit Polarisatoren ausgerüsteten Reflexionsgoniometers befestigt wurden. Zur Beleuchtung diente das durch die Kollimatorlinse parallel gerichtete Licht eines Bogenlampenkraters. Der in seinen Interferenzfarben leuchtende Keil wurde durch das mit Vorschlaglupe und an Stelle des Okulars mit einem Mikroluminar 70 mm versehene Fernrohr auf eine Gipswand projiziert.

10. KNO_3, eine Fläche 7° 30′ in (100) gegen (001) geneigt. Beim Drehen des Keiles ist der Übergang von stark übernormalen zu stark unternormalen Farben gut zu erkennen.

11. Sanidin (Wehr, Eifel). Eine Fläche ⊥ sp. Bis. Deutlicher Übergang von nur schwach übernormalen zu stark übernormalen und weiter zu anormalen Farben.

Literatur:

Tabelle 1 und 3, Präparate 1—8 und 10: A. Ehringhaus, Neues Jahrb. f. Min. usw. B.-B. XLI, 342—419, 1916 und B.-B. XLIII, 557—618, 1920.
Tabelle 2, Präparate 9 und 11 hier neu gezeigt.

An der Diskussion beteiligten sich die Herren: Johnsen, Spangenberg, Ehringhaus.

3. O. H. Erdmannsdoerffer (in Hannover): **Über Entstehung kristalliner Schiefer, erläutert an mazedonischen Beispielen.**

Die Erscheinungen kristalliner Schiefer, die als Strukturen und Texturen zusammengefaßt werden, stellen bei gewissen Gesteinen dieser Gruppe nicht gleichzeitig erworbene, durch einen einzelnen Prozeß entstandene Eigenschaften dar, sondern sind Ergebnisse verschiedener Phasen aus dem Verlauf ihrer Entwickelungsgeschichte. Insbesondere kann die Paralleltextur in solchen Fällen durch spannungsfreie »Abbildungskristallisation« einer vor dem Endkristallisationsprozeß bereits vorhanden gewesenen Paralleltextur in den jetzigen Zustand als Relikt übernommen werden. Diese präkristalline Paralleltextur kann sedimentärer Herkunft oder durch scherende Deformation entstanden sein.

Als Beispiel für den ersten Fall werden die Gesteine des Prnar Dagh in Ostmazedonien angesehen, der aus einfach gelagerten Sedimentgneisen, Amphiboliten, Leptiten mit zwischengeschalteten Bänken von Marmor aufgebaut ist, die sich von einer normalen Sedimentfolge nur durch den höheren Grad ihrer Kristallinität unterscheiden. Die Umkristallisation ist bei relativ niedrigen Druck- und Temperaturverhältnissen (Aktinolith-Epidotfazies) rein statisch verlaufen;

nur im direkten Kontakt mit intrusiven körnigen Graniten weist Diopsidbildung auf höhere Temperatur hin.

Präkristallin stark deformierte Gesteine liegen den kristallinen Schiefern des Wardar-Dojrangebietes und des westlichen Belasizakammes zugrunde. Intensiv gefaltete Schiefer, geflaserte Gabbros, Granitgneise und ihre bis zur Bildung von Mylonitschiefern deformierte Randzone sind statisch umkristallisiert, wobei ebenfalls granitische Intrusiva eine Rolle gespielt haben.

Die regionale Verbreitung solcher statischen Rekristallisationsvorgänge, zu denen auch manche Erscheinungen des »Belastungsmetamorphismus« gehören, unterscheiden diese Art der Metamorphose von der im alpinen Typus herrschenden, wo Deformation und Umkristallisation sich vielfach überlagern und beeinflussen können (»Polymetamorphe« Gesteine z. T.). Wichtig ist es in allen solchen Fällen, die sich in der Erscheinungsform des Gesteins äußernden Einzelzüge auf die zugehörigen Episoden ihrer Vorgeschichte zu beziehen.

An der Diskussion beteiligten sich die Herren: Johnsen, Milch, Mügge, Niggli, Rinne, Erdmannsdoerffer.

3a. K. Fr. Foehr (in Cöthen): **Systematik und Namengebung der Mineralien.**

Bereits publiziert in »Chemiker«-Zeitung, 1909, Nr. 122.

4. Victor Goldschmidt (in Heidelberg) spricht über **Himmelsgläser** oder Glasmeteoriten. Er bestätigt die Auffassung von Fr. E. Sueß u. a., die den meteorischen Ursprung der als Moldawite, Billitonite und Australite bezeichneten Gläser annehmen. Er bringt diese Gebilde in Verbindung mit seiner Theorie über Entstehung der Meteoriten, im Zusammenhang mit der Bildung unseres Planetensystems[1]). Er nimmt an, daß der Raum zwischen Erde und Mond mit einer großen Zahl kleiner Körper erfüllt ist, die bei Bildung der Erde und des Mondes nicht in diese eingegangen sind. Er nennt sie Kosmolithe. Durch Eintreten von Kometen oder deren kleinen Geschwistern, den Kometoiden, in das Gebiet der Kosmolithe können solche durch Zusammenstoß zum Glühen gebracht werden. Sie werden zu Feuerkugeln oder Sternschnuppen. Dabei kann es geschehen, daß Kosmolithe, die aus ihrer Bahn geschleudert werden, auf die Erde fallen und gefunden werden. Das sind die Meteoriten unserer Sammlungen.

Ist der Kosmolith ein Silikat und geht die Erhitzung so weit, daß das Silikat vollkommen flüssig wird, so wird die geschmolzene Glasmasse beim Vordringen durch die widerstehende Atmosphäre in einen Regen etwa gleich großer Tropfen aufgelöst, wie die Regentropfen oder der Strahl der Feuerspritze. Die Größe der Glastropfen hängt von Temperatur und Zusammensetzung der Schmelze ab, sowie von der Fluggeschwindigkeit und von der Dichte des widerstehenden Mittels. Die Himmelsgläser haben alle die Größe von Haselnuß bis Wallnuß. Sie sind im Flug erstarrt und als ein Hagel auf die Erde niedergegangen.

Sie machen mit fortschreitender Abkühlung während des Flugs einen plastischen Zustand durch und erstarren dann glasig. Im plastischen Zustand nehmen sie Formen an, die die Tropfengestalt modifizieren. Besonders schön zeigen das die Australite. Bei den Moldawiten beobachten wir Abspringen

1) Über Harmonie im Weltraum. Ann. Nat. Philos. 1906, **5**, 51—110. Speziell 89—94.

von Schalen und Zerspringen dieser Schalen in oft dreieckige Stücke. Die Moldawite zeigen außerdem Wickelungen und fluidale Erscheinungen, wie sie zähflüssigen Gebilden eigentümlich sind, und wie wir sie von Lavabomben kennen. Im starren Zustand erleiden alle diese Gläser die charakteristische Ziselierung durch die bohrenden Wirbel der Lufterosion. Am vollkommensten zeigen das die Billitonite.

Jeder der drei Funde illustriert in seiner Weise den Bildungsprozeß und trägt zum Verständnis des ganzen Vorgangs bei.

Wir haben Grund anzunehmen, daß das Glas der Moldawite ursprünglich zähflüssig war, das der Billitonite und Australite leichtflüssig; daß die Billitonite in größerer Höhe über der Erde sich bildeten, als die Australite. Daraus erklären sich die größeren Tropfen der Billitonite und ihre tiefer eingreifende Ziselierung.

Nach Auffassung des Vortragenden kann über die meteorische Natur dieser Gläser kein Zweifel bestehen.

Eine Publikation hierüber erscheint in den »Beiträgen z. Kryst. u. Min.«, 1921, Bd. 2.

5. R. Groß (in Hamburg): Kristallwachstum im gerichteten Molekülstrahl.

An einer von N. Blaßmann gemessenen Bezugsfläche der Wachstums- und Lösungsgeschwindigkeiten des Gipses für bestimmte Temperatur, Druck, Lösungsgenossen wird der komplizierte Wechsel der Wachstums- und Lösungsgeschwindigkeiten mit der Richtung dargetan. Die Deutung dieser Bezugsfläche ist wegen der vielen modifizierenden physikalischen Faktoren nicht restlos durchzuführen. Es wurde deshalb nach einem Experiment gesucht, in dem die physikalischen Verhältnisse möglichst einfach sind. Das Ziel wird erreicht, indem man einen Strahl von Molekülen mit angebbaren, gleichgerichteten Geschwindigkeiten durch einen engen Spalt in eine Hochvakuumröhre eintreten läßt. Die Kristallisation geht dort vor sich, wo der Strahl auf ein kühl gehaltenes Glasplättchen auftrifft. Als Material für die Kristallisation wurden Zink und Kadmium verwendet. Es ergab sich als merkwürdiges neues Phänomen, daß die entstehenden hexagonalen Zink- und Kadmiumkristalle nicht die Orientierung der Unterlage, sondern lediglich die Richtung des Molekülstrahls in der Lage ihrer c-Achsen wiedergaben. Zur Erklärung der Erscheinung ist die Geometrie der Wachstumskörper heranzuziehen. Sie verlangt für den vorliegenden Fall Reflexionsfähigkeit der Kristallflächen für ankommende Moleküle vorwiegend in einem engen, um die Normale liegenden Winkelbereich. (Für die Basis beträgt diese Grenze des Einfallswinkels $\pm 15^{\circ}$.) Bilden wir mit Knudsen den sogenannten Absorptionskoeffizienten $\frac{a}{s+a} = \alpha$, wobei a die pro Zeit- und Flächeneinheit anhaftenden, s die Zahl der von der Fläche zurückgeworfenen Moleküle vorstellt, so erhalten wir aus dem Experiment bei Temperaturen, die reichlich über dem absoluten Nullpunkt liegen $\alpha < 1$. Durch das Experiment werden also die Knudsenschen Annahmen in diesem Gebiet modifiziert. α ändert sich mit der Kristallfläche, dem Einfallswinkel und der Auftreffgeschwindigkeit. Statt des normalen Wachstumsvorganges läßt sich ein Wachstum durch dauernde Keimbildung unmittelbar vor der glatten Kristallfläche willkürlich hervorrufen. Die Keime können parallel, zwillingsmäßig oder regellos orientiert sein. Die von manchen Forschern

hervorgehobene Beobachtung tangentiellen Wachstums dürfte sich im ersten Fall modellartig dargestellt finden.

Vorläufige Mitt. zusammen mit M. Volmer, Zeitschr. f. Phys. 5 (1921), 188—191.

An der Diskussion beteiligten sich die Herren: Johnsen, Rinne.

6. **B. Gudden** (in Göttingen): **Zur Kenntnis der pleochroitischen Höfe.** (Teilweise veröffentlicht in Göttinger Dissertation 1919; Ort der ausführlichen Veröffentlichung noch unbestimmt, da die Versuche zurzeit unterbrochen sind.)

Die pleochroitischen Höfe in Glimmern, Hornblenden, Cordieriten usw. sind zuerst von Mügge 1907 auf radioaktive Wirkungen zurückgeführt; unbekannt ist jedoch auch heute noch der die Änderung der Absorption und Brechung bedingende Vorgang. Der primäre Vorgang ist eine durch das α-Teilchen verursachte Elektronenabspaltung im Kristallgefüge proportional der »Wirkungsdichte« der α-Teilchen. Haben die dadurch verursachten neuen Bindungen eine gewisse Stabilität und sind sie mit Absorption sichtbaren Lichtes verbunden, so treten Höfe auf. Eine Rückbildung dieser »neuen Modifikation« erfolgt einmal durch die dauernde Wirkung der α-Strahlen selbst, andererseits infolge der Wärmebewegung, so daß der Hof ein dynamisches Gleichgewicht darstellt. Unter vereinfachenden Annahmen wurden die zu erwartenden Entwicklungszustände eines Hofes berechnet und in voller Übereinstimmung mit dem mikroskopischen Befund gefunden; dabei ermöglichen sich Rückschlüsse auf den Gehalt der Hofkerne an radioaktiven Stoffen, ferner auf die Altersverhältnisse der Minerale. Die zahlenmäßige Berechnung der Verteilung der Wirkungsdichte um den Hofkern zeigt überraschende Abweichungen von den bisherigen rohen Annahmen.

Die Tatsache, daß die Höfe bei Erwärmung verschwinden, wurde auch für Biotit nachgewiesen, indem das von früheren Autoren immer beobachtete Schwarzwerden beim Erhitzen durch Ausschalten jeden Sauerstoffs verhindert wurde. Genauere Messungen über die Abnahme der Absorption in den Höfen an Hornblende, Cordierit, Turmalin ergaben, daß die Differenz k der Absorptionskonstanten im Hof und seiner nicht verfärbten Umgebung bei konstanter (absoluter) Temperatur T mit der Erwärmungsdauer t abnimmt nach einer Beziehung

$$k = k_0 e^{-\delta t}.$$

Die auftretende Konstante δ hängt mit der (absol.) Temperatur zusammen gemäß einer Beziehung

$$\delta = \gamma_1 T \cdot e^{\gamma_2 T} \quad (\gamma_1 \text{ und } \gamma_2 \text{ konstant für ein gegebenes Mineral})$$

und wird gedeutet als der Bruchteil der abgespaltenen Elektronen, der in der Zeiteinheit wieder in seine stabile ursprüngliche Lage zurückkehrt.

Zahlreiche beobachtete Höfe in Dünnschliffen zeigen in der Tat, daß die Rückbildung infolge Wärmebewegung von gleicher Größenordnung wie die Neubildung sein kann.

Beim Cordierit nimmt die Färbung nach Erreichung eines Höchstwertes bei fortdauernder α-Strahlwirkung wieder ab, wie aus den beobachteten Höfen erschlossen wird.

In allen Hof-Mineralien können bei sehr intensiver α-Strahlung Mineral-Um- und Neubildungen auftreten. Diese sind nicht durch Erwärmung rückgängig zu machen und zeigen keine Gesetzmäßigkeiten in Größe und Entwicklung.

Die pleochroitischen Höfe versprechen bei weiterer Bearbeitung wertvolle Aufschlüsse über Alters- und Temperaturverhältnisse ihrer Muttergesteine zu liefern.

An der Diskussion beteiligten sich die Herren: Johnsen, Mügge, Niggli.

7. A. Hadding (in Lund): **Über die Röntgenkristallographischen Apparate und ihre Leistungen.**

An Lunds Universität sind mehrere Röntgenröhren, Röntgenspektrographen und Röntgenkameras probiert worden, die sich für kristallographische Untersuchungen besonders gut eignen. Beinahe sämtliche sind von Prof. Siegbahn konstruiert und im physikalischen Institut zu Lund gebaut. Die besprochenen und im Bild vorgezeigten Apparate, nach den verschiedenen Untersuchungsmethoden gruppiert, waren folgende:

I. Die Lauemethode: Eine einfache Lauekamera (K. Fysiogr. Sällsk. Handl., Lund 1918), Lilienfeldröhre, eine kleine, amerikanische Coolidgeröhre und eine deutsche, von dem gewöhnlichen größeren Typus. Diese letztere gibt mit 110 kV und 3 mA ein gutes Lauediagramm in 10 – 30 Min. Gleichzeitige Exponierung mehrerer Kameras.

II. Spektrographische Methoden: Siegbahns Vakuumspektrograph zur Präzisionsbestimmung der Wellenlängen und Gitterkonstanten (Ann. d. Phys. **59**, 56, 1919); ein für kristallographische Untersuchungen besonders geeigneter kleinerer Spektrograph mit Aufnahme auf einem um den Kristall gebogenen Filmstreifen; ein Analysenspektrograph zur Bestimmung der chemischen Zusammensetzung eines Präparats (Zeitschr. f. Phys. **4**, 61, 1921). Von Spezialröhren für spektroskopische Untersuchungen wurden zwei Metallröhren, die eine mit Glühspirale (Ann. d. Phys. **59**, 56, 1919), die andere ohne (Zeitschr. f. Phys. **3**, 369, 1920) und schließlich eine Glas-Metallröhre gezeigt. Die beiden letzten sind auch für Debye-Aufnahmen besonders geeignet.

III. Die Debye-Methode: Eine einfache Debye-Kamera. Drei Kameras können gleichzeitig exponiert werden. Bei Verwendung der obenerwähnten Metallröhre ist die normale Expositionszeit 10—40 Min. Strom etwa 15 mA und 35 kV.

Versuche sind im Gange, die Verwendbarkeit der röntgenographischen Methoden zur quantitativen (und approx. quant.) chemischen Analyse der Minerale und Gesteine, zur Mineralienanalyse dichter Gesteine (z. B. Tone und Hälleflinta) und schließlich zur Untersuchung kristalliner Kunstprodukte (Silica, Zement, Hämin u. a.) zu erforschen. Proben einiger Aufnahmen wurden gezeigt.

An der Diskussion beteiligten sich die Herren: Johnsen, Küstner, Rinne, Hadding.

8. A. Johnsen (in Frankfurt a. M.): **Die Entwicklung der Orthoklaseinsprenglinge im Magma.**

Die im Magma schwebend gebildeten Orthoklaseinsprenglinge zeigen, soweit sie nach dem Karlsbader Gesetz verzwillingt sind, drei Eigentümlichkeiten. Erstens sind sie größer und zweitens von anderer Tracht als die unverzwillingten Einsprenglinge und drittens besitzen sie noch folgende Besonderheit. Denkt man sich eine Ebene $\parallel \{010\}$ durch den Schwerpunkt, also den Urpunkt gelegt, so ist ihr Abstand von den beiden Flächen (010) und $(0\bar{1}0)$ eines und desselben Einzelkristalles verschieden; stets hat diejenige Fläche $\{010\}$ den

kleineren Abstand, die an das andere Individuum stößt und mit dessen Basis einen einspringenden Winkel bildet. Diese zweierlei Zentraldistanz würde zwei verschiedene Verschiebungsgeschwindigkeiten der beiden an sich gleichwertigen Flächen {010} bedeuten, wenn beide die gleiche Zeit, nämlich vom Beginn bis zum Schluß des Kristallwachstums, für ihre Verschiebung zur Verfügung gehabt hätten. Da nun aber nach der kinematischen Wachstumstheorie gleichwertige Flächen unabhängig von ihrer Größe und Umgrenzung gleich schnell wachsen, so muß die Fläche mit der kleineren Zentraldistanz d_1 erst dann mit ihrer Verschiebung begonnen haben, als diejenige mit der größeren Zentraldistanz d_2 sich bereits um die Strecke $d_2 - d_1$ verschoben hatte. Das ist aber nur dann verständlich, wenn ursprünglich beide Individuen mit je einer Fläche {010} verwachsen waren und die Umrisse dieser zwei Flächen so genau koïnzidierten, daß kein Individuum in der Richtung [010] über das andere hinauswachsen konnte. Die ursprüngliche Tracht wird also diejenige der Drusen-Orthoklase von Striegau u. a. O. oder der alpinen Adulare gewesen sein, an deren Karlsbader Zwillingen die Flächen (001) und ($\bar{1}01$) oder Vizinalflächen hiervon annähernd in ein Nivo fallen. Zentrale ‖ {010} geführte Dünnschliffe der Sanidinzwillinge des Trachytes von Viterbo sowie der roten Orthoklaszwillinge des Quarzporphyrs vom Val Floriana bei Fleims und des porphyrischen Granites von Hirschberg i. Schl. bestätigten diese Schlüsse. Die Verwachsungsfläche verläuft im Kern längs {010} und der Zonenbau verrät ebendort das einstige Vorhandensein von {$\bar{1}01$} anstatt {$\bar{2}01$}, worauf nach außen hin Zonen mit beiderlei Domen folgen und {$\bar{1}01$} allmählich verschwindet. Die relative Wachstumsgeschwindigkeit von {$\bar{1}01$} gegenüber derjenigen von {$\bar{2}01$} hat sich also im Verlaufe der fortschreitenden Veränderung der magmatischen Mutterlauge vergrößert. Zugleich ist auch, wie die Dicken der Anwachsschichten ergeben, die Relativgeschwindigkeit von {001} gegenüber {110} und {010} sowie auch zuweilen gegenüber {$\bar{2}01$} gesunken, so daß der Habitus sich mehr und mehr dem der ‖ [100]stengeligen unverzwillingten Einsprenglinge nähern mußte. Diese entstanden wahrscheinlich, zumal ihr Zonenbau niemals {$\bar{1}01$} zu erkennen gibt, erst später dadurch, daß — etwa während einer Intrusion oder Eruption — kleine Teilchen von den Zwillingen abgesprengt wurden; aus dem geringeren Alter der einfachen Kristalle erklärt sich überdies ihre geringere Größe. Die spärlichen, aus dem Gebiete der Zwillingsnaht stammenden Fragmente dürften jene seltenen Karlsbader Zwillinge geliefert haben, deren beide Individuen stengelig ‖ [100] und kleiner als die der gewöhnlichen ‖ {010} tafeligen Zwillinge sind. Auch bei künstlichen Kristallisationen von Sylvin, Bittersalz, Bariumnitrat, Strontiumformiat-Anhydrid und $NaLiSO_4$ besteht oft der erste »Anschuß« fast ausschließlich aus Zwillingen, worauf sich eine jüngere Generation von Einzelindividuen bildet.

Der quantitative Teil dieser Untersuchung ist noch nicht ganz abgeschlossen.

An der Diskussion beteiligten sich die Herren: Mügge, Niggli, Rinne, Johnsen.

9. L. Milch (in Breslau): **Über Spilosite und Desmosite.**

Von der Tatsache ausgehend, daß die Fleckung und Bänderung der als Spilosite und Desmosite bezeichneten Kontaktgebilde des Diabases auf sehr verschiedenem Wege zustande gekommen sind, besprach der Vortragende unter

Vorführung von mikroskopischen Bildern diejenigen Bildungen, bei denen die dunklen Flecke und Streifen gewissermaßen als Relikte des unveränderten Gesteins aufzufassen sind.

Ein besonders gutes Beispiel für diese Entstehungsweise ist ein von K. A. Lossen als »Spilosit, Kontaktgestein am körnigen Diabas, südlich von Breitenstein gegen den Sattelkopf (Blatt Hasselfelde)« bezeichnetes Gestein; es ist roh streifig durch hellere und dunklere Lagen, die dunklen Lagen lösen sich in Knoten auf, doch enthalten auch die hellen Lagen einzelne Knötchen. Unter dem Mikroskop erweisen sich die Knötchen als schwach veränderte Reste aus ursprünglichem chloritreichen Schiefer, der außerhalb der Knötchen sowohl von den Schieferungsflächen wie von jüngeren Flaserflächen aus serizitisiert ist: die hellen Lagen sind stark serizitisierte Schieferteile, die dunklen von den Schieferungsebenen aus weniger veränderte, aber durch Serizitisierung von den Flaserebenen aus zerschnittene Schieferlagen. Der desmositische Charakter ist hier somit nicht durch Verschmelzen von Neubildungen, sondern durch lagenweise wechselnde, verschieden starke Veränderung hervorgerufen, und die Knoten sind hier nicht, wie O. Mügge für andere Vorkommen nachgewiesen hat (Vortrag auf der Versammlung, und Nachrichten der Ges. d. Wiss. Göttingen, Math.-phys. Kl. 1921), Pseudomorphosen von Pinit nach Cordierit, sondern wenig veränderte Reste des sonst stark serizitisierten Schiefers.

Andere Kontaktgebilde vom Ostabhang des Kleinen Mühlentales bei Altenbrak (Blatt Blankenburg) erscheinen gebändert sowohl durch primäre Verschiedenheit des Materials, die zu chloritreicheren und quarzreicheren Lagen Veranlassung gibt, wie auch durch ungleiche spätere Serizitisierung der einzelnen Lagen. Während einige von der Serizitisierung ergriffene Lagen durch den farblosen Serizit im gewöhnlichen Licht wie zerfressen aussehen, erscheinen andere wie aufgelöst, so daß dunkle Putzen der chloritreicheren Substanz streifenweise angeordnet in der helleren schwimmen; in unmittelbarer Verbindung mit diesen Lagen finden sich andere deutlich flaserige, in denen linsenförmige Massen des chloritischen Ausgangsmaterials augenartig erhalten geblieben sind, während das übrige Gestein stark serizitisiert ist. Bei einem andern Vorkommen von dem gleichen Fundpunkt ist der stoffliche Wechsel erheblich größer; mit chloritreichen Zonen, von denen eine fast ausschließlich aus Chlorit und Granat besteht, wechseln sehr stark verquarzte, bei denen die Quarzsubstanz offenbar zum größten Teile zugeführt ist. Einzelne verquarzte Zonen sind ganz hell und enthalten Chlorit nur in zahllosen einzelnen Blättchen, in anderen ist der Chlorit in streifenweise angeordneten dunklen Putzen enthalten. Größere Chloritpartien entwickeln in ihrem Inneren grün durchsichtigen, etwas größer blätterigen Chlorit, während ihr Rand von der dunkleren, feiner körnigen Substanz der zusammenfließenden streifigen Putzen gebildet wird; weiterhin stellt sich in diesen Chloritputzen Serizit ein, der schließlich auch am Aufbau des Grundgewebes erheblichen Anteil nimmt. Anzeichen dafür, daß auch diese Chloritflecken auf dem Wege über Cordieritbildung entstanden sind, konnten nicht aufgefunden werden. (Die Arbeit erscheint später in der Zeitschrift der Deutschen Geologischen Gesellschaft.)

An der Diskussion beteiligten sich die Herren: Mügge, Rinne, Milch.

10. O. Mügge (in Göttingen): **Kontaktmetamorphose. Zur Kontaktmetamorphose an den Diabasen des Harzes**[1]).

1) Nachr. d. K. Ges. d. Wiss. Göttigen 1921. 5 S. Erscheint ausführlicher im Jahrb. d. preuß. geol. Landesanst. f. 1921.

Die Knoten der Spilosite und Desmosite des Harzes sind pinitisierte Cordierite mit deutlich erkennbarer Drillings- und Sanduhrstruktur, wie sie auch von frischen Cordieriten bekannt sind. Diese Knotenschiefer wechseln in dünnen Lagen vielfach mit knotenfreien Lagen, die u. d. M. das für Adinole charakteristische feine Gemenge innig ineinander verflößter Körnchen wahrscheinlich von Quarz + Albit erkennen lassen; andererseits vollziehen sich Übergänge in Adinolen dadurch, daß die Knotenschiefer mehr und mehr Albit aufnehmen, der sich schließlich auch an die Stelle der Knoten setzt und sie so pseudomorphosiert, daß ihre Spuren nur noch mit Mühe, etwa auf angeschliffenen Flächen, zu erkennen sind. Knotenschiefer und Adinole führen statt des Rutils Leucoxen, mit Ausnahme der Knotenschiefer namentlich der metamorphen Zone von Wippra, wo Leucoxen fehlt, dagegen Rutilnädelchen besonders reichlich und groß entwickelt sind. Manche sogen. Adinole sind übrigens zweifellos nicht aus gewöhnlichem Schiefer, sondern aus Tuffmaterial von Keratophyr (vermischt mit mehr oder weniger Schiefermaterial) hervorgegangen; sie zeigen noch deutliche, wenn auch feine Aschenstruktur.

An vielen Stellen ist es im Diabaskontakt nur zu einer mehr oder minder großen Härtung der Schiefer (wesentlich infolge Umkristallisation) gekommen, vermutlich weil die Sedimente nach ihrer chemischen Zusammensetzung für die Bildung von Cordierit oder von Adinolen nicht geeignet waren; an anderen scheint eine geringe Verschmelzung von Sediment und Diabas vor sich gegangen zu sein.

Die Knoten der Schiefer sind von denen im Kontakt der Tiefengesteine nicht wesentlich verschieden, aber wohl bei höherer Temperatur, ähnlich wie die Cordierite im Basalt-Sandsteinkontakt entstanden, ohne Stoffwechsel im Sediment. Ihre Umbildung zu Adinolen geschah dann bei etwas niedrigerer Temperatur unter dem Einfluß der alkali-, namentlich natronreichen sauren Magmenreste der Diabase, die ihrer chemischen Zusammensetzung nach etwa der Füllmasse im Augit-Plagioklas-Gewebe der Quarzdiabase oder der letzten Kristallisation in Bowens System Albit-Anorthit-Diopsid entsprechen mögen. Vermutlich erfolgte auch die Pinitisierung der Cordierite schon unter dem Einfluß solcher Lösungen, also in einem sehr frühen Stadium, jedenfalls vor Eintritt der Hauptschieferung, da die frischen Cordierite kaum eine so starke Abplattung (auf $\frac{1}{2}$—$\frac{1}{3}$) parallel der Schieferung hätten erfahren können.

Die letzten Magmenreste enthalten bei den Keratophyren (wo ein Teil der Alkalien schon an Fe^{III} gebunden zu sein pflegt) außer Alkali-Tonerdesilikat vermutlich auch Alkalisilikat, ein Gemisch, das wegen seines niedrigen Schmelzpunktes außerordentlich zur Zerstäubung in feinste Aschen geeignet sein dürfte. Solche Aschen werden, auch ohne erhebliche Metamorphose am Diabas erfahren zu haben, Adinolen chemisch sehr ähnlich werden können, und da Diabase und Keratophyre im Harz wie im Sauerland zeitlich, und, mindestens im Harz, auch örtlich nicht weit auseinanderliegen, kommt man zu der Annahme, daß die Vergesellschaftung der besprochenen Gesteine genetischen Zusammenhang bedeutet.

An der Diskussion beteiligten sich die Herren: Brauns, Rinne, Mügge.

11. **R. Nacken** (in Greifswald): **Gasabsorption in Zeolithen.** Die Arbeit erscheint 1921 im Zentralblatt für Mineralogie, zusammen mit W. Wolff.

An der Diskussion beteiligten sich die Herren: Johnsen, Rinne, Tamman, Nacken.

12. F. Rinne (in Leipzig): **Kristallographische Achsen.** Die Arbeit erscheint in dieser Zeitschrift.

An der Diskussion beteiligten sich die Herren: Groß, Johnsen, Mügge, Niggli, Schiebold, Rinne.

13. H. Rose (in Göttingen): **Optische und lichtelektrische Untersuchungen am Zinnober.**

Als Wirkung seiner kurzwelligen Eigenschwingung zeigt der Zinnober in dem für langwelligere Lichtarten des sichtbaren Spektrums einsetzenden Durchsichtigkeitsbereich eine hohe Lichtbrechung und starke Dispersion. Da diese in Verbindung mit sehr erheblicher Doppelbrechung und ebensolcher lichtelektrischer Leitfähigkeit auftreten, ist der Zinnober geeignet, den Zusammenhang zwischen letzterer und der Absorption an doppeltbrechenden Kristallen aufzudecken, was in den Untersuchungen, über die im folgenden berichtet werden soll, versucht ist.

Optisch wurde nachgewiesen, daß der Zinnober in einem Temperaturbereich von $+14^{\circ}$ bis $+260^{\circ}$ für den außerordentlichen Strahl stets um 9 $\mu\mu$ nach kürzeren Wellen durchlässiger ist als für den ordentlichen. Dies bedingt Pleochroismus, der an Spaltblättchen, die dünner als 0,2 mm sind, zu beobachten ist. Bei einer Temperaturänderung um 246° verschoben sich die Durchsichtigkeitsgrenzen beider Strahlen um je 72 $\mu\mu$ nach zunehmender Wellenlänge.

Die Lichtbrechung wurde bei Temperaturen zwischen -123° und $+260^{\circ}$ an Prismen gemessen, deren brechende Kante parallel zur Hauptaxe lag. Entsprechend der Verschiedenheit der Absorption konnte sie für den außerordentlichen Strahl weiter nach abnehmender Wellenlänge verfolgt werden als für den ordentlichen. Für Licht der roten *Cd*-Linie, $\lambda = 643,9$ $\mu\mu$, beträgt bei einer Temperaturänderung um 1° die Änderung des ordentlichen Brechungsquotienten ω 0,88 Einheiten der 4. Dezimale, die des außerordentlichen ε 1,55 Einheiten derselben Dezimale.

Im engsten Zusammenhange mit der Absorption steht die lichtelektrische Leitfähigkeit. Sie wurde gemessen mit der von Gudden und Pohl[1]) benutzten Versuchsanordnung, jedoch unter Anwendung genau orientierter Kristalle und linear polarisierten Lichtes bei stärkerer spektraler Zerlegung. Folgendes konnte festgestellt werden:

1. Bei Beleuchtung der Fläche $(\bar{1}2\bar{1}0)$ mit gelbem Quecksilberlicht, $\lambda = 578$ $\mu\mu$, ist die Leitfähigkeit bei zur Hauptachse parallelem, elektrischem Lichtvektor 7mal so groß als für dazu senkrechtem, wenn das elektrische Feld an den Flächen $(10\bar{1}0)$ liegt. In Schwingungsazimuten zwischen diesen beiden Hauptlagen ergaben sich Werte von Leitfähigkeiten, die nicht auf einer Ellipse liegen, sondern so verteilt sind, wie es dem Austritt einer zweizähligen Achse entspricht bei fehlenden Symmetrieebenen.

2. Bei Belichtung der Flächen $(10\bar{1}0)$ und $(\bar{1}2\bar{1}0)$ traten entsprechend den beiden optisch festgestellten Durchsichtigkeitsgrenzen 2 Maxima der Leitfähigkeit auf. Das für den außerordentlichen Strahl lag durchschnittlich 6 $\mu\mu$ kurzwelliger als dasjenige des ordentlichen.

3. Bei Beleuchtung der Basis trat für Lichtschwingungen parallel und senkrecht zu einer zweizähligen Achse nur ein Maximum der Leitfähigkeit auf,

1) B. Gudden und R. Pohl, Zeitschr. f. Physik, 2. Bd., 4. Heft, S. 361—372 (1920).

entsprechend der hier nur allein vorhandenen Durchsichtigkeitsgrenze für den ordentlichen Strahl.

4. Mit zunehmender Temperatur wandert das Maximum der Leitfähigkeit in gleichem Maße wie die Durchsichtigkeitsgrenze um 0,29 $\mu\mu$ für 1° Temperaturerhöhung nach größeren Wellenlängen.

5. Bei Temperaturerhöhung tritt außer einer Verbreiterung des Wellenlängenbereiches der lichtelektrischen Erregbarkeit auch eine erhebliche Zunahme des Leitvermögens ein.

6. Unipolare Leitung ließ sich als Wirkung der polaren zweizähligen Achsen nicht mit Sicherheit feststellen.

7. Die obigen Ergebnisse lassen einen weitgehenden Parallelismus zwischen dem optischen und lichtelektrischen Verhalten des Zinnobers erkennen[1]).

An der Diskussion beteiligten sich die Herren: Erdmannsdoerffer, Johnsen, Milch, Mügge, Niggli, Rinne, Scheumann.

14. K. H. Scheumann (in Leipzig): **Über Hysterese und Gitterreaktion bei den zeolithischen Wässerungsvorgängen.**

Im Gegensatz zu den Arbeiten von Beutell, Blaschke und Stoklossa wurde festgestellt, daß die Gleichgewichtskurven des Heulandits in einem bestimmten stöchiometrisch und durch eine Temperaturgrenze gekennzeichneten Bereich stetig oder fast-stetig verlaufen, gleichgültig ob sie als Entwässerungs- oder als Wässerungswerte gewonnen wurden (Einengungsmethode). Oberhalb der 6-Molstufe des Heulandits ($Ca_2Al_4Si_{12}O_{32} . 6\,H_2O$ bis $2\,H_2O$) waren die Wässerungsgleichgewichte infolge starker Verzögerung der Wasseraufnahme nur sehr langsam zu erreichen (Hysterese). Die Entwässerungslinien (verschiedene Isobaren) waren ebenfalls durchaus stetig (fast-stetig). Die Hemmungswirkung ist am stärksten, wenn die Wiederwässerung bei niederen Temperaturen bewirkt wird. Die Größe der Hemmung ist abhängig nicht nur von dem Maße thermischer Vorentwässerung (Entwässerungstemperatur), wobei sich die Hysterese bis zu völliger Irreversibilität bei vollständiger Vertreibung des Wassers steigert, sondern auch von der Dauer der Erhitzung, indem das Höchstmaß der Hemmungswirkung erst nach einer gewissen Dauer des Wärmeeinflusses erzielt wird. Das angenäherte Konzentrationsgleichgewicht stellt sich rascher ein als die Gitterreaktion auf den Wasserverlust (beste Anpassung der Schwindung durch lepto-mechanische Vorgänge innerhalb des bleibenden Grundplans des Kristalls). Die optischen Eigenschaftsänderungen zeigen bei gewissen molaren Konzentrationsverhältnissen Annäherung an rhombische ($8\,H_2O$) monokline ($6\,H_2O$) usw. Gruppierungen. Die 6-Molstufe zeigt gute optische Homogenität (Verschwinden der Felderteilung, der undulösen Auslöschung, Lamellierung).

Innerhalb der kinetischen Kurven der Wiederwässerung (Zeit-Konzentrationskurven) zeigen sich deutliche Stufen. Diese liegen auf den molaren stöchiometrischen Werten. Sie sind von Beutell und seinen Schülern als statische Werte gedeutet worden. Aber die Wässerungsvorgänge gleiten über die Stufen hinweg, ihren stetig gereihten Gleichgewichtswerten zu. Die Stufen selbst können nicht als Hydratstufen normaler Art betrachtet werden, weil den molaren Proportionalitätsstufen die stereochemische und physicochemische Selbständigkeit abgeht.

1) Obige Untersuchungen werden demnächst in der Zeitschrift für Physik 1921 veröffentlicht werden.

(Vgl. K. H. Scheumann, Über den Wassergehalt des Heulandits. Ges. d. Wissensch. Leipzig, math.-naturw. Kl., Bd. 73, Heft 1, 1921.)

An der Diskussion beteiligten sich die Herren: Johnsen, Tamman, Valeton, Weigel, Scheumann.

15. K. H. Scheumann (in Leipzig): **Das kinematische Moment in dem Prozeß der Metamorphose des sächs. Mittelgebirges.**

Die Herausbildung des gegenwärtigen Gepräges des sächs. Granulitgebirges, insbesondere die charakteristische Textur und Gefügeregelung, entspricht einem ziemlich späten Stadium seines Bildungsprozesses.

1. Die Vorgangsreihe der Erstarrung und Metamorphose (beide ineinander übergreifend und durch spät- und postmagmatische Prozesse beeinflußt) läßt sich erkennen in dem Wechsel der jeweils angestrebten oder erreichten, durch die Mineralkombinationen dargestellten Gleichgewichte. Deren Verwirklichung ist verschieden je nach der Art des Materials, den allgemeinen Zustandsbedingungen und der Wirkungsweise einer Aufbereitung (Streßkräfte wirken katalytisch und vergrößern das Maß der Wechselwirkung der Phasen; synantetische Wirkungen). Durch Abschirmung werden frühere Gleichgewichte oder Reste von ihnen, sowie Konzentrationsunterschiede in neue Zustände hinein erhalten. Dies gilt für einzelne Gesteinskomponenten wie für Gesteinskörper im Rahmen des Ganzen. Das gegenwärtige Bild ist eine Projektion verschiedener Stadien des Bildungsprozesses (Facies) in eine Ebene. Tiefenstufen oder ihnen analoge Wirkungszonen sind oft regional nicht zu trennen: Eklogit-, Amphibolit-, Chloritschiefer- und Hornfels-, sowie Stavanger-Facies finden sich in lokaler Vergesellschaftung auf kleinsten Räumen neben- und ineinander erkennbar erhalten. Jedoch weist die Anlage und die Richtung angelegter Umwandlungen auf eine überall vergleichbare Änderungsfolge der pt-Bedingungen und einheitlich wirksamer Konzentrationsänderungen (z. B. H_2O-Gehalt) hin. Kritische Umwandlungen finden sich bei Pyropgranat, Biotit, Pyroxenen, Cordierit, Disthen, Staurolith, Chloritoid usw.

2. Die Intrusivmasse des Granulits ist in erheblichen Beträgen hybrid. Ein Teil der als Augengranulite bezeichneten Typen sind gefeldspatete Schiefer und Assimilisationsprodukte von ihnen in ptygmatitischen Schleppungsstrukturen. Die Pyroxengranulite weisen zu einem Teile nach Gabbroiden hin, zum anderen Teil bestehen geschlossene Übergangsreihen nach Granatfelsen und Pyroxengranatfelsen sedimentären Typs. Die chemische Kenntnis dieser Abteilung ist noch unzulänglich; jedoch ist gesichert, daß es sich nicht um reine Spaltungsprodukte handelt.

3. Im Bilde der mechanischen Beanspruchung des Mittelgebirges herrscht stark eine späte Periode vor. Die Bewegungsmotive früherer Perioden sind eben noch erkennbar, obwohl die Deformationen durch Rekristallisation verwischt sind. Das tektonische Gesamtbild des Granulitgebirges ist komplizierter als es die Lakkolithentheorie ausspricht. Die letzte Bewegungsperiode liefert Ultramylonite (feinkörnig zermahlene Granulite), Mylonitschiefer (parallel texturierte Biotitgranulite) und gefaltete Mylonitschiefer, alle mit ziemlich weitgehender Rekristallisation. Die bessere Gleitfähigkeit verschiedener Komponenten (Biotit gegenüber Quarz-Feldspatgemenge) kann überall dort beobachtet werden, wo neue Bewegungsvorgänge mit geänderter Ausweichrichtung einsetzten und der Prozeß vorzeitig sein Ende erreichte.

Am Südrande sind Überschiebungen mit kakiritischen Stirnzonen an der Basis der Schuppen (Scherbenschiefer), Gleitzonen von Serpentinen und gabbroiden Amphiboliten, ptygmatitischen Schleppungsstrukturen, phyllonitischen Facies usw. entwickelt.

(Die Einzelveröffentlichungen werden durch die Gesellschaft der Wissenschaften, Leipzig, erfolgen.)

16. E. Schiebold (in Leipzig): **Über die Kristallstruktur des Periklas.**

Die Kristallstruktur des Periklas, MgO, wurde mit Hilfe des Debye-Scherrer-Verfahrens, der Drehmethode und Laue-Diagramme festgestellt. Als übereinstimmendes Resultat ergab sich eine dem Steinsalz analoge Struktur. Die Kantenlänge des flächenzentrierten Elementarwürfels ist $a = 4{,}19$ Å, die kleinste Entfernung $Mg - O$ beträgt 2,095 Å. Zur Festlegung der Atomschwerpunkte genügen schon die Verhältnisse der Röntgenperioden. Die Raumgruppe ist $\mathfrak{O}_h^5$. Es sei vermerkt, daß mittlerweile A. W. Hull sowie P. Davey und E. O. Hoffman durch Anwendung einer dem Debye-Scherrer-Verfahren ähnlichen Methode zu demselben Ergebnis gelangten ($a = 4{,}22$ bzw. $4{,}18$ Å).

Es wurde weiterhin versucht, die den Mg- und O-Atomen zukommenden Elektronenzahlen im MgO-Gitter durch Intensitätsmessungen an einer Anzahl Spektrallinien im Debye-Scherrer-Diagramm zu bestimmen. Die Rechnung mit den üblichen Ansätzen und unter Annahme von Mg^{++}- und O^{--}-Ionen führt indessen zu Widersprüchen mit den tatsächlichen Ergebnissen. Diese können behoben werden 1. durch eine Verfeinerung des Braggschen Gesetzes (Abhängigkeit des Streuvermögens von der Struktur der Mg^{++}- und O^{--}-Ionen), 2. durch Berücksichtigung des Einflusses der Wärmebewegung der Beugungszentren, 3. durch Anbringen einer Korrektion wegen des isomorph beigemischten FeO.

Eingehende Versuche zur Klärung der behandelten Frage unter Berücksichtigung der genannten Verfeinerungen der Beugungstheorie sind zurzeit im Gange.

An der Diskussion beteiligten sich die Herren: Johnsen, Niggli, Rinne, Tamman, Schiebold.

17. J. Soellner (in Freiburg): **Über den Essexit und andere Gesteine aus dem Kaiserstuhl.** Vom Vortrag ist kein Autorreferat eingegangen.

An der Diskussion beteiligten sich die Herren: Brauns, Milch, Rinne, Soellner.

18. K. Spangenberg (in Jena): **Einbettungsmethode und Plagioklasbestimmung.**

I. Es wird unter Begründung durch frühere Arbeiten (Die Einbettungsmethode, Fortschr. der Mineralogie usw., Bd. VII, S. 3—64 [1920/21]) vorausgesetzt, daß mittels der Beckeschen Methode an wenig schief zur Mikroskopachse geneigten Grenzflächen von Objekten unter 50 μ Dicke beobachtet wird. Es ergibt sich dann der folgende abgeschlossene Überblick über die Gesamtheit aller derjenigen Möglichkeiten von zwei sich begrenzenden Medien, die sich überhaupt mit der Einbettungsmethode unterscheiden lassen.

Gruppe A. Grenzfläche von zwei isotropen Medien I mit n_1 und II mit n_2. Es besteht die Möglichkeit zu unterscheiden: a) $n_1 > n_2$, b) $n_1 \sim n_2$ und c) $n_2 > n_1$. Fall a) und c) gehören ein und demselben Typ, Fall b) einem anderen Typ an. Beide sind hinlänglich bekannt. Es entsteht entweder n_1/n_2- bzw. n_2/n_1-Bild oder keine Abbildung.

Gruppe B. Grenzfläche von einem isotropen Medium I mit n_1 und einem anisotropen II mit γ_2' und α_2'. Es lassen sich unterscheiden:

$$\text{a) } n_1 > \gamma_2' > \alpha_2', \quad \text{b) } n_1 \sim \gamma_2' > \alpha_2', \quad \text{c) } \gamma_2' > n_1 > \alpha_2',$$
$$\text{e) } \gamma_2' > \alpha_2' > n_1, \quad \text{d) } \gamma_2' > \alpha_2' \sim n_1 .$$

Diese 5 Möglichkeiten gehören drei verschiedenen Typen an. Im Falle a) bzw. e) entstehen n_1/γ_2'- und n_1/α_2'-Bild bzw. γ_2'/n_1- und α_2'/n_1-Bild. Beide Bilder haben gleichen Charakter, überlagern sich und können im allgemeinen nicht voneinander getrennt werden. Im Fall b) bzw. d) entstehen nur das n_1/α_2'- bzw. γ_2'/n_1-Bild, n_1/γ_2' bzw. α_2'/n_1 liefert keine Abbildung. Besonders charakteristisch ist der dritte Typus, Fall c). Es entsteht γ_2'/n_1- und n_1/α_2'-Bild, d. h. zwei Bilder von entgegengesetztem Charakter. Bei beliebiger Stellung von PP zu γ_2' tritt beim Heben und Senken an Stelle der einfachen Beckeschen Linie die »Doppellinie« auf.

Gruppe C. Grenzfläche zweier anisotroper Medien I mit γ_1' und α_1' und II mit γ_2' und α_2'. Es können folgende Lagen eintreten: 1. $\gamma_1' \parallel \gamma_2'$, d. i. Parallelstellung, 2. $\gamma_1' \parallel \alpha_2'$, d. i. Kreuzstellung, 3. $\gamma_1' \widehat{\ } \gamma_2' = \psi$, wo $90^\circ > \psi > 0^\circ$, d. i. Winkelstellung. In Normalstellung (γ' oder $\alpha' \parallel PP$) entstehen bei Parallelstellung und Kreuzstellung nur Abbildungstypen der Gruppe A. Es lassen sich infolgedessen von den unten aufgeführten 13 Möglichkeiten bei Parallelstellung nur 7, bei Kreuzstellung nur 4 einwandfrei voneinander unterscheiden. Bei Winkelstellung lassen sich jedoch alle 13 Möglichkeiten definieren, wenn nacheinander in folgenden 4 Hauptlagen beobachtet wird:

$$1.\ \gamma_1' \parallel PP, \quad 2.\ \alpha_1' \parallel PP, \quad 3.\ \gamma_2' \parallel PP, \quad 4.\ \alpha_2' \parallel PP.$$

Das eine Medium wirkt dann stets als isotropes, das andere als anisotropes, es kommen daher stets Abbildungstypen der Gruppe B zustande. Infolgedessen werden unterscheidbar:

$$\begin{array}{lll}
\text{a)} & \gamma_1' > \alpha_1' & \left\{\begin{array}{l} > \gamma_2' > \alpha_2' \\ \sim \gamma_2' > \alpha_2' \end{array}\right. \\
\text{b)} & & \\
\text{c)} & & \left\{\begin{array}{l} > \alpha_1' > \alpha_2' \\ > \alpha_1' \sim \alpha_2' \\ > \alpha_2' > \alpha_1' \end{array}\right. \\
\text{d)} & \gamma_1' > \gamma_2' & \\
\text{e)} & & \\
\text{f)} & & \left\{\begin{array}{l} > \alpha_1' > \alpha_2' \\ > \alpha_1' \sim \alpha_2' \\ > \alpha_2' > \alpha_1' \end{array}\right. \\
\text{g)} & \gamma_1' \sim \gamma_2' & \\
\text{h)} & &
\end{array}
\qquad
\begin{array}{lll}
\gamma_2' > \alpha_2' & \left\{\begin{array}{l} > \gamma_1' > \alpha_1' \\ \sim \gamma_1' > \alpha_1' \end{array}\right. & \begin{array}{l}\text{a)} \\ \text{b)}\end{array} \\
\gamma_2' > \gamma_1' & \left\{\begin{array}{l} > \alpha_2' > \alpha_1' \\ > \alpha_2' \sim \alpha_1' \\ > \alpha_1' > \alpha_2' \end{array}\right. & \begin{array}{l}\text{c)} \\ \text{d)} \\ \text{e)}\end{array}
\end{array}$$

Diese 13 Möglichkeiten gehören 7 verschiedenen Typen (a bis g) von Abbildungen an.

II. Für die Plagioglasbestimmung sind Quarz- bzw. Nephelin-Feldspatgrenzen in Parallel- bzw. Kreuzstellung bereits von Becke angewendet worden. Der Verwendung von Winkelstellung ist nach Vorstehendem der Vorzug zu geben. — Als Prüfstein der theoretischen Ableitungen für Kristalloptik und Abbildungslehre und zum Studium besonders geeignet sind die Erscheinungen, die bei der Abbildung von Plagioklaszwillingsgrenzen auftreten. Für fünf Hauptglieder der

Plagioklase wurde daher mittels der bekannten Neumannschen Beziehung (Liebisch, Physikalische Kristallographie, S. 334) die Berechnung der Brechungsindizes für alle Schnitte von 10° zu 10° Winkelabstand der Schnittnormalen durchgeführt. Aus diesen in Tabellen eingetragenen Daten läßt sich — analog der aus der stereographischen Projektion abzulesenden Auslöschungsschiefe für die konjugierten Pole des Albitzwillings, des Karlsbaderzwillings und seines zugehörigen Albitzwillings — entnehmen, wie groß die für das Zustandekommen der Abbildung der betreffenden Zwillingsgrenze in Betracht kommenden Brechungsindizes sein müssen. Dadurch ist sofort eine der 13 oben genannten Möglichkeiten bestimmt. Außerdem ist abzulesen, ob Parallelstellung, Kreuz- oder Winkelstellung vorliegt. Diese neue Beobachtungsmöglichkeit ergänzt in bestimmten Fällen die Daten, die sich durch Bestimmung von Auslöschungsschiefen und durch konoskopische Untersuchung über den Chemismus des betreffenden Plagioklases machen lassen.

Die Ergebnisse des ersten Teiles werden veröffentlicht unter »Die verschiedenen Arten mikroskopischer Abbildung von dünnen isotropen und anisotropen Objekten«; die des zweiten Teiles unter »Die Abbildung von Zwillingsgrenzen in Plagioklasdünnschliffen«. Beide Arbeiten erscheinen alsbald in der Zeitschrift für Kristallographie.

An der Diskussion beteiligten sich die Herren: Erdmannsdoerffer, Mügge, Rinne, Spangenberg.

19. K. Spangenberg (in Jena): **Die verschiedenen Modifikationen des Calciumcarbonates.**

Neben den sicheren Kenntnissen von Calcit und Aragonit wurde die Existenz anderer kristallisierter Phasen des $CaCO_3$, die teils als natürlich vorkommend, teils als künstlich darstellbar beschrieben wurden, wiederholt z. T. mit Recht bestritten. Auch gegen die bestbegründete 3. Modifikation, den Vaterit, ist verschiedentlich, zuletzt von Johnston, Merwin und Williamson (American Journal of Science 1916, Bd. XLI, S. 473—512) auf Grund von mißglückten Darstellungsversuchen die Ansicht ausgesprochen worden, daß es sich nur um fein faserigen sphärolitischen Calcit handle. Eine sichere Entscheidung in der Frage nach der Existenz von solchen Modifikationen des $CaCO_3$, die nicht mit den Hilfsmitteln makroskopischer Untersuchung zu identifizieren sind, läßt sich in jedem Fall nur nach kritischer Verwertung der Daten fällen, die zur Charakterisierung dienen sollen. Verwendet werden hierzu: a) das spezifische Gewicht, b) das Verhalten bei Umfällung mit Metallsalzlösungen, c) die mikroskopisch-optische Untersuchung, d) Umwandlungsversuche zur Feststellung der Stabilität. — Zur Beurteilung der Brauchbarkeit dieser Prüfungsmittel ist von vornherein die Feststellung der Korngröße und der Einheitlichkeit bzw. der Zusammengesetztheit des Untersuchungsmaterials notwendig. — Bezüglich des spezifischen Gewichtes ergibt sich dann, daß nur in einigen speziellen Fällen die Angaben von Dichtebestimmungen für die Charakterisierung entscheidend sein können. — Hinsichtlich der Umfällungsreaktionen mit Metallsalzlösungen ist zu zeigen, daß es sich hierbei in allen Fällen nur um Geschwindigkeitsunterschiede handelt. Der stabileren Phase kommt analog der geringeren Löslichkeit die geringere Umfällungsgeschwindigkeit zu. Auch die bisweilen als Kennzeichen chemisch-molekularer Verschiedenheit von Calcit und Aragonit aufgefaßte verschiedenartige Umfällung mit kochendem $Co(NO_3)_2$ (Meigensche Reaktion) ist in gleicher Weise

zu deuten. Sehr feine Korngrößen stabilerer Modifikationen liefern ähnliche Umfällungsprodukte wie gröberes Korn von labileren Phasen. — Optische Daten sind entweder konoskopisch oder mikroskopisch zu erhalten. Konoskopische Erscheinungen von Aggregaten (s. u. Ktypeit) dürfen nicht mit solchen von einfachen Kristallen verglichen werden. Mikroskopisch liefert die Einbettungsmethode durch Bestimmung der Brechungsindizes für die Charakteristik sehr hochwertige Daten. Bei Aggregaten ist jedoch stets, bei einfachen Kristallen mit starker Doppelbrechung je nach Lage des Schnittes das Resultat nicht ohne sorgfältige Diskussion und Vergleich mit den Ergebnissen anderer Prüfungsmittel zu gebrauchen. — Ein bei richtiger Ausführung fast stets ausschlaggebendes Kriterium liefert das Ergebnis von Umwandlungsversuchen. Erhitzung auf etwas über 400° wird hierzu vielfach verwendet, kann aber nur qualitativ aussagen, ob Calcit vorliegt oder eine labile Modifikation. Aus verschiedenen Gründen brauchbarer sind Umwandlungsversuche, bei denen durch Vermittlung der Lösung der Stabilitätsgrad erwiesen wird. Aragonit läßt sich z. B. im geschlossenen Rohr mit NH_4Cl auf über 100° erhitzt in Calcit-Rhomboeder umwandeln (Foote). Vateritsphärolithe lassen sich, mit reinem HO_2 im kochenden Wasserbade erhitzt, in Aragonit umwandeln, bei Zusatz von $NaCl$ aber direkt in Calcit-Rhomboeder. Diese Umwandlung in wohldefinierte Kristalle erfolgt nicht, wenn dem Wasser Dextrin, Gummi arabicum oder ähnliche Kolloide zugesetzt werden. Die Umwandlung vollzieht sich dann viel langsamer und unter Erhaltung der Sphärolithe. — Zur Nachprüfung einiger strittiger Fragen unter Beachtung des Vorstehenden unternommene Versuche ergaben Folgendes: 1. Ktypeit. Mittlere Lichtbrechung 1,610 ist nicht ausschlaggebend, weil nur an dem sehr feinkörnigen Aggregat zu ermitteln. Umwandlungsversuch analog Aragonit, was im Verein mit Dichte (Bütschli) für Aragonit spricht. Lacroix' konoskopische Bestimmung als einachsig positiv ist richtig, aber nicht charakteristisch, weil an Aggregaten ausgeführt (Sorby, Vater). — 2. Lublinit (Material von der Rasenmühle-Jena, identisch mit Beschreibung von R. Lang). Es wurde Lichtbrechung $\gamma = 1{,}658$ und $\alpha = 1{,}486$ bestimmt (Lang: 1,66 und 1,48), d. i. identisch mit Calcit. Das von Lang hervorgehobene abweichende Verhalten gegen $Co(NO_3)_2$ (Lilafärbung) ist durch Feinheit des Kornes bedingt. Umwandlungsversuch blieb in allen Fällen ohne Erfolg. Lang behauptet dagegen leichte Umwandelbarkeit; nähere Angaben fehlen. Die Dichteangabe ist bei der vorliegenden Korngröße nicht charakteristisch. Lublinit ist offenbar Calcit (Mügge). — 3. Vaterit. Soweit an Spärolithen zu ermitteln, läßt sich $\gamma' = 1{,}62$ und $\alpha' = 1{,}56$ angeben; bei Calcitsphärolithen wird dagegen gefunden: $\gamma' = 1{,}66$ und $\alpha' = 1{,}485$. Die Stärke der Doppelbrechung ist tatsächlich auch an der Höhe des maximalen Gangunterschiedes von gleich großen Vaterit- und Calcitsphärolithen für ersteren ungefähr gleich der Hälfte des letzteren zu bestimmen. Umwandlungsversuch ergibt wie oben erwähnt bei 100° in reinem H_2O Aragonit, in H_2O mit $NaCl$-Zusatz aber Calcit. Vaterit ist als besondere Phase damit unzweifelhaft erwiesen. — 4. $\mu - CaCO_3$. Von Johnston u. Gen. wurde bei Fällungsversuchen von $CaCO_3$ besonders bei 65° C eine angeblich hexagonale, optisch positive Modifikation erhalten mit $\gamma' = 1{,}650$ und $\alpha' = 1{,}550$. (Dichte an Aggregaten bestimmt zu 2,54 ist nicht charakteristisch.) γ' ist auffällig ω-Calcit ähnlich. Optische, auch konoskopische Daten sind außerdem wahrscheinlich an Aggregaten erhalten worden. Darstellungsversuche in der von Johnston u. Gen. angegebenen Weise erzielten nie das dort beschriebene Niederschlagsprodukt. Dagegen erwiesen sich

von Johnston u. Gen. selbst als offenbares $\mu - CaCO_3$ bezeichnete Fällungsprodukte von Peine (Dissert. Jena 1913) durch optische Bestimmung und Umwandlungsversuche als Calcit. Die Existenz von $\mu - CaCO_3$ muß daher zweifelhaft erscheinen

(Die Arbeit erscheint alsbald unter gleichem Titel im Neuen Jahrbuch oder im Zentralblatt für Mineralogie usw.

20. J. J. P. Valeton (in Gießen): Über die Struktur des Alauns.

In einer früheren Veröffentlichung (Phys. Zeitschr. Bd. **21**, 606, 1920) wurde versucht, die Unterschiede der Wachstumsgeschwindigkeiten verschiedener Kristallflächen beim Steinsalz auf die Struktur zurückzuführen. Das langsame Wachsen der Würfelfläche erklärt sich vom Standpunkte der Kosselschen Theorie aus der Tatsache, daß diese Fläche von positiven und negativen Ionen in regelmäßiger Abwechslung besetzt ist. Eine solche Fläche kann auf die in der Lösung befindlichen Ionen keine erhebliche anziehende Kraft ausüben. Dagegen besteht eine Oktaederfläche entweder ganz aus positiven oder ganz aus negativen Ionen, zieht also in zeitlicher Abwechslung bald die negativen, bald die positiven gelösten Ionen sehr stark an.

Dieser Grundgedanke soll nun auf Struktur und Wachstum des gewöhnlichen Alauns $KAl(SO_4)_2 . 12$ Aq. angewendet werden. Die Struktur ist aus Röntgenuntersuchungen von Vegard und Schjelderup (Ann. d. Phys. [4] Bd. **54**, 146, 1917), deren Deutung von Niggli korrigiert wurde, annähernd bekannt. Wir legen unseren Betrachtungen einstweilen die Nigglische Deutung zugrunde (P. Niggli, Geometrische Kristallographie des Diskontinuums, S. 508—12). Es ergibt sich ein Strukturmodell, das zunächst im besten Einklang mit der Kosselschen Auffassung steht; weiter zeigt sich, daß dieses Modell eine plausibele Deutung der Wachstumsverhältnisse in dem oben angedeuteten Sinne gestattet.

Aus meinen (noch nicht veröffentlichten) Messungen geht hervor, daß die Geschwindigkeiten der drei wichtigsten Wachstumsflächen (111), (110) und (100) sich ungefähr verhalten wie 1 : 3,5 : 7. Konstruiert man für diese Flächenrichtungen die Ebenenserien, so läßt sich die Reihenfolge dieser Geschwindigkeiten auf Grund der Kosselschen Theorie in analoger Weise erklären wie beim Steinsalz. (110) ist vergleichbar mit (100) vom Steinsalz, indem hier Netzebenen auftreten, die das ganze Molekül $KAl(SO_4)_2$ enthalten (die Lage der Wassermoleküle ist für die vorliegenden Betrachtungen wahrscheinlich nicht ausschlaggebend). Infolgedessen wächst diese Fläche ziemlich langsam. Bei (100) haben wir abwechselnd Schichten, die $K . Al$ und solche, die SO_4 enthalten. Dieser Fall ist vergleichbar mit (111) vom Steinsalz. Die Oktaederfläche des Alauns wächst noch langsamer als (110), weil sich hier die Verzerrung des SO_4-Tetraeders zwischen 3fach positivem Al und einfach positivem K bemerkbar macht. Infolgedessen findet man senkrecht zur Oktaederfläche eine Atomfolge

$$O - Al - O - SO_3 - K - SO_3 - O - Al - O - \text{ usw.}$$

Die annähernd in einer Ebene liegenden SO_3-Gruppen wirken fast neutral und hemmen infolgedessen das Wachstum der Oktaederfläche.

Eine ausführliche Publikation ist in Vorbereitung.

An der Diskussion beteiligten sich die Herren: Johnsen, Maucher, Mügge, Niggli, Rinne, Schiebold, Valeton.

21. L. Weber (in Zürich): Über Rosesche Kalkspatkanäle.

In den Kalkspatkristallen mancher Fundorte finden sich Kanäle, welche einer Polkante des Rhomboeders $\{110\} = \{01\bar{1}2\}$ parallel laufen und durch Zwillingsbildung nach zwei Flächen von $\{110\}$ bedingt sind. Zur Erklärung nimmt G. Rose an, daß dort, wo die beiden Zwillingslamellen zusammentreffen, durch Spaltung und Zerreißung »eine jede Lamelle in zwei Teile geteilt wird ... und die Teile einer jeden Lamelle um die Dicke der anderen verschoben werden« (G. Rose, Über die im Kalkspat vorkommenden hohlen Kanäle. Berlin 1869, S. 68). Demgegenüber macht Ref. folgende Einwendungen geltend: 1. Die von G. Rose angenommene Verschiebung entspricht einer am Kalkspat bisher nicht bekannten Translation und findet 2. in den publizierten Figuren (Fig. 21, 22 und 23) nicht den mindesten Anhaltspunkt, ganz abgesehen davon, daß 3. diese Figuren einen Massenverlust zu verlangen scheinen (vgl. Fig. 23^a, 23^b und 23^c), Ref. hat versucht, das Problem analytisch zu behandeln, und hat bei Annahme simultaner Zwillingsbildung die nämliche Konfiguration gefunden, wie sie G. Rose in den Figuren veranschaulicht, mit dem Unterschied jedoch, daß jener Teil, der nach G. Rose den hohlen Kanal bildet, jetzt mit komprimierter Masse erfüllt ist. Dadurch wird der Massenverlust allerdings umgangen, aber die Tatsächlichkeit der hohlen Kanäle nicht erklärt. Folgt daraus, daß die hohlen Kanäle nicht durch gleichzeitige Zwillingsbildung entstehen? Oder ist anzunehmen, daß derartige Vorgänge nicht durch die elementaren Kraftwirkungsgesetze erklärbar sind? Oder wäre es möglich, daß die hohlen Kanäle primäre Wachstumserscheinungen sind und bei eintretendem Druck die Dimensionierung der Zwillingslamellen bedingen? Zwei prachtvolle isländische Spaltungsstücke der bayer. Staatssammlung in München mit hohlen Kanälen von der Richtung [412] — ohne Zusammenhang mit irgendwelcher Zwillingsbildung — würden diese Möglichkeit vielleicht nicht ganz ausschließen.

An der Diskussion beteiligten sich die Herren: Johnsen, Mügge, Tamman, Weber.

XXI. Auszüge.

Besprechungen von **P. Niggli** unter Mitwirkung von **K. Faesy**.

(Fortsetzung.)

Olivinmischkristalle.

Neue Untersuchungen und Zusammenstellungen liegen insbesondere von F. Stella Starrabba (Mem. d. Classe di Sci. R. Acc. degli Zelanti [3] vol. IX [1916—1917], S. 41—65) vor. Es wurden besonders Olivine von Monti Rossi bei Nicolosi am Ätna studiert. Die 1—6 mm langen schönen Kristalle zeigen wechselnden Habitus und wechselnde Färbung entsprechend Unterschieden im Chemismus. Die extremen Glieder (helle Varietät und dunkle hyalosideritische Varietät) waren Gegenstand des Studiums:

1. Chemische Analyse:	I helle Varietät:	II dunkle Varietät:
SiO_2	37,97	37,43
TiO_2	0,05	0,57
Al_2O_3	1,01	0,71
Fe_2O_3	5,24	5,82
FeO	14,26	19,34
MnO	0,32	0,64
MgO	40,71	34,43
CaO	0,54	1,00
Cr_2O_3	—	Spur
$(Co, Ni)O$	—	0,11
H_2O?	0,34	0,14
	100,44	100,19

Die erste Analyse wird molekular berechnet zu $(Fe, Co, Ni, Mn)_2SiO_4 = 21\%$, $(Mg, Ca)_2SiO_4 = 79\%$, die zweite zu $(Fe, Co, Ni, Mn)_2SiO_4 = 29\%$, $(Mg, Ca)_2SiO_4 = 71\%$. Spezifisches Gewicht I = 3,42; II = 3,56. Die eisenärmeren Varietäten weisen gewöhnlich die Kombination {110}, {120}, {021}, {010} auf, seltener ist {101} zu finden. Streckung in Richtung der Vertikalprismen. Die eisenreicheren Kristalle sind entweder tafelig nach {010} mit gut entwickeltem {021}, oder gar gestreckt nach der a-Achse. Mittelglieder zeigen häufig noch die Flächen von {101} und {111}, bei mittlerem Habitus. Folgende Winkelwerte wurden gemessen (es werden hier nur die Mittelwerte ganzer Serienmessungen wiederholt):

	Helle Varietät	Dunkle Varietät	Forsterit ber. (Zambonini)	Olivin ber. (Kokscharow)
(110) : (1$\bar{1}$0)	50° 4′	49° 55′	49° 53′	49° 57′
(110) : (010)	—	65 7½	65 3½	65 1½
(120) : (1$\bar{2}$0)	85 39	85 31	85 51¼	85 57
(120) : (010)	47 10	47 21	47 4⅓	47 1½
(120) : (110)	17 52	17 45	17 59½	18
(021) : (0$\bar{2}$1)	99 1	98 47	99 7⅓	99 6
(010) : (021)	40 30	40 37	40 26⅓	40 27

Optisch eingehend wurde die dunkle Varietät untersucht. Es ist n_α = grünbraun, n_β = bräunlichgrün, n_γ = olivgrün. Optisch negativ. Achsenwinkel für *Na*-Licht berechnet nach $\cos V = \sqrt{\frac{n_\gamma - n_\beta}{n_\gamma - n_\alpha}} = 82° 40'$. Nach der Prismenmethode wurde bestimmt:

λ	n_α	n_β	n_γ	$n_\gamma - n_\alpha$	n_β nach anderer Methode
721	1,683	1,706	1,724	0,041	1,7061
687 *B*	1,6844	1,7073	1,7248	0,0404	1,7074
656 *C*	1,6861	1,7086	1,7266	0,0405	1,7087
623	1,6874	1,7098	1,7280	0,0406	1,7099
589 *D*	1,6895	1,7125	1,7303	0,0408	1,7125
535 *Tl*	1,6927	1,7162	1,7342	0,0415	1,7165
527 *F*	1,694	1,717	1,736	0,041	1,7175
48[illegible]	1,698	1,721	1,740	0,042	1,7218

Ein heller Olivin ergab für *Na*-Licht $n_\gamma = 1,707$, ein anderer $n_\gamma = 1,718$. Folgende neue Vergleichstabelle wird aufgestellt:

Fundort	Mol % $(Fe, Mn)_2SiO_4$	n_α	n_β	n_γ
Wind Matrey	7,36	1,6507	1,6669	1,6856
Kosakow	9,48	1,6526	1,6691	1,6884
Kapfenstein	9,57	1,6533	1,6705	1,6887
Vesuv I	9,88	1,6548	1,6719	1,6919
Pallas (Met.)	12,48	1,6562	1,6726	1,6921
Kammerbühl	15,42	1,6649	1,6830	1,7015
Vesuv II	17,25	1,6674	1,6862	1,7053
Itkul (Glinkit)	19,85	1,6694	1,6878	1,7067
Skurruvaselv	22,53	1,6675	1,6794	1,7163
Monti Rossi	29	1,6895	1,7125	1,7303
Limburg	33,92	—	1,727(6)	1,742(6)

(Über den Achsenwinkel siehe F. Becke in Doelters Handbuch der Mineralchemie II [1912], S. 17.)

Weitere Untersuchungen optischer Konstanten insbesondere über manganreiche Glieder der Olivingruppe stammen von H. Magnusson (Geol. Fören Forhandl. **40** [1918], S. 601—626). (Siehe Referat im N. Jahrb. f. Min. 1919, S. 277.) Sie sind mit solchen anderer Autoren in folgender Tabelle zusammengestellt:

Mineral	Fundort	Analytiker	Mg_2SiO_4	Mn_2SiO_4	Fe_2SiO_4	$2\,Va$	$n_{\gamma_{Na}}$	$n_{\beta_{Na}}$	$n_{\alpha_{Na}}$	$n_{\gamma_{Na}}-n_{\alpha_{Na}}$
Forsterit	Ural	Nikolajew	nahe 100	—	—	95°	1,670	1,652	1,636	0,034
Pikrotephroit	Longban	Mauzelius	40,41	59,59	—	85° 20′	1,740	1,727	1,711	0,029
Tephroit	Pajsberg	Wiborg	7,82	92,18	—	65 18	1,797	1,786	1,759	0,038
Tephroit	Sparta	Rammelsberg	—	95,98	4,02	67	—	—	—	—
Knebelit	Dannemora	Hermann.-Pisani	2,46	46,67	50,87	56 — 54 30	—	—	—	—
Eisenknebelit	W. Silvberg	Weibull	7,52	26,74	65,74	54	1,847	1,838	1,805	0,042
Manganfayalit	G. Hoffnungshütte	Busz und Rüsberg	—	25,49	74,51	—	1,846	1,836	1,805	0,041
Desgleichen	Gillinge	Palmgren	5,70	7,24	87,06	51 18	1,873	1,864	1,823	0,050
Fayalit	G. Hoffnungshütte	Busz und Rüsberg	—	—	nahe 100	47	1,886	1,877	1,835	0,051

Allen Mineralien dieser Gruppe gemeinsam sind folgende Kennzeichen: $n_\gamma = a$, $n_\beta = c$, $n_\alpha = b$; Achsenebene ‖ (001). Mit Ausnahme von Forsterit optisch negativ mit $\varrho > v$. In der Reihe Mg_2SiO_4 — Mn_2SiO_4 — Fe_2SiO_4 hat ein nachfolgendes Glied in Mischkristallen Steigerung der Lichtbrechung und Verkleinerung des Achsenwinkels zur Folge. Die Brechungsindizes sind keine lineare Funktion vom Mischungsverhältnis. Was die Bezeichnung von Manganfayalit (vorgeschlagen von J. Palmgren: Bull. Geol. Inst. Univ. Upsala **14** [1917], S. 109—128) betrifft, so hält sie E. T. Wherry (Am. Mineralogist **4** [1919], S. 76—77) nicht für richtig. Er glaubt, daß auch diese Glieder der Mischkristallreihe zweckmäßig Knebelit genannt werden sollen. Tephroit (zusammenvorkommend mit Hausmannit, Pyrochroit, Ganophyllit, Rhodochrosit, Baryt, Psilomelan) von San José, Santa Clara County, Kalifornien beschrieb noch A. F. Rogers (Am. Journ. of Sci. [4] vol. XLVIII [1919], S. 443—450). Polysynthetische Zwillingsbildung häufig. $n > 1{,}74$. Spezifisches Gewicht bei 25° = 4,010.

Ein Olivin aus dem Meteorit von St. Michel (Bull. Comm. Geol. de Finlande 1912 Nr. 34, S. 49) hat nach L. H. Borgström ein Verhältnis $FeO : MgO = 1 : 3{,}18$ und einen Achsenwinkel $2\,V_\alpha = 85°—89°$. Die Analyse ergab für den Meteorit die folgende Zusammensetzung: Fe 11,71, Ni 1,16, Co 0,13, Cu 0,01, SiO_2 39,52, TiO_2 0,02, Al_2O_3 3,31, Cr_2O_3 0,56, FeO 13,44, MnO 0,41, CaO 1,46, MgO 24,60, K_2O 0,13, Na_2O 1,32, P 0,08, S 2,22, Summe 100,26, woraus die folgende mineralogische Zusammensetzung sich ausrechnen läßt: Nickeleisen 8,71, Schreibersit 0,51, Troilit 6,11, Chromit 0,82, Olivin 43,22, Bronzit 26,25, Plagioklas 14,63, Summe 100,25. Das spez. Gewicht des Meteorites ist 3,557, die Farbe des frischen Bruches ist weißlichgrau. Der Meteorit ist sehr chondrenarm (etwa 5 %) und wird zu der Gruppe der Rodite (*Ro*) hingerechnet.

Über den **Titanolivin** des Alatales im Piemont erschien eine ausführliche Arbeit von F. Zambonini (Bull. Soc. fr. d. Min. t. XLII [1919], S. 250—279). Darnach ist der Titanolivin in Wirklichkeit zum Klinohumit gehörig. Schon Brugnatelli hatte gefunden, daß sog. Titanolivin von Chiesa im Val Malenco des Veltlin monoklin ist.

Achsenverhältnis des im Serpentin auftretenden Minerals von Balme (Alatal): $a:b:c = 1,0735:1:5,667$; $\beta = 89^\circ 59' 34''$ während für Klinohumit nach

vom Rath	$a:b:c = 1,0803:1:5,6588$;	$\beta = 90^\circ 0'$
Scacchi	$= 1,0808:1:5,6669$;	$\beta = 90\ 0$
Dana	$= 1,0863:1:5,6605$;	$\beta = 90\ 0$

Zambonini beobachtete folgende Formen: {010}, {001}, {$\bar{1}$01}, {$\bar{1}$.0.11}, {101}, {105}, {111}, {$\bar{1}$11}, {121}, {129}, {$\bar{1}$23}, {$\bar{1}$27}, {$\bar{1}$.2.11}, {$\bar{3}$21}. Neu für Klinohumit ist {$\bar{1}$.0.11}. {001} wenig entwickelt, oft »avec une surface damasquinée« und nicht selten korrodiert. Die übrigen Flächen der Zone [010] besitzen eine schwache Streifung parallel *b*. {101} und {105} sind seltener und kleiner als {$\bar{1}$.0.11}. Diese Fläche ist charakteristisch für das Mineral von diesem Fundort und von Pfunders. Die Flächen {1.2.l} und {$\bar{1}$.2.l} sind nicht selten parallel der Kante mit (001) gestreift. Von den Prismen sind am häufigsten {$\bar{1}$11}, {129}, {121}, {$\bar{1}$23}, am seltensten {$\bar{3}$21} und {111}.

Winkelwerte:

	Beobachtet:	Berechnet:
(001):($\bar{1}$01)	= 79° 16′	79° 16
(001):($\bar{1}$.0.11)	= 25 38	25 38
($\bar{1}$01):($\bar{1}$.0.11)	= 53 33	53 38
(105):(10$\bar{1}$)	= 54 10	54 10½
(010):($\bar{1}$01)	= 89 56	90 0
(010):($\bar{1}$.0.11)	= 90 9	90 0
(001):($\bar{1}$23)	= 76 26	76 30
(001):($\bar{1}$27)	= 61 0	60 45
($\bar{1}$23):($\bar{1}$.2.11)	= 28 annäher.	27 51
($\bar{1}$23):($\bar{1}$27)	= 16 annäher.	15 45
(001):(121)	= 85 27	85 26
(001):(129)	= 54 17	54 15
(001):($\bar{1}$11)	= 82 32	82 38
(001):(111)	= 82° 33′	82° 39′
(010):($\bar{1}$23)	= 28 7	28 11
($\bar{1}$23):(12$\bar{3}$)	= 56 21	56 22
($\bar{1}$01):($\bar{1}$23)	= 63 23	63 27½
(10$\bar{1}$):(121)	= 66 26	66 30
($\bar{1}$01):($\bar{1}$11)	= 46 51	46 31½
($\bar{1}$11):($\bar{1}$23)	= 18 42	18 44
($\bar{1}$23):($\bar{3}$21)	= 30 53	30 56
($\bar{1}$01):($\bar{3}$21)	= 36 8	36 9
($\bar{1}$.0.11):($\bar{1}$23)	= 67 12	67 10
($\bar{1}$.0.11):($\bar{1}$27)	= 53 5	53 9½
($\bar{1}$23):($\bar{1}$0$\bar{1}$)	= 68 54	68 54
($\bar{1}$11):($\bar{1}$0$\bar{1}$)	= 50 12	50 10

Der »Titanolivin« von Pfunders würde in gleicher Symbolisierung die Flächen der Formen {001}, {010}, {015}, {$\bar{1}$.0.11}, {$\bar{1}$01} haben.

Die optischen Eigenschaften des Minerals aus dem Alatal entsprechen denen der »Titanolivine« von Pfunders und Zermatt, weichen etwas ab von denen, die Brugnatelli für den Titanolivin von Chiesa gefunden hat. Sie sind: $n_\gamma = n_\beta$ = orangegelb, Stich ins bräunliche; n_α = blutrot. Optische Achsenebene ⊥ (010). Spitze positive Bisektrix parallel *b*. Geringe Bisektricendispersion. (Nach Brugnatelli für »Titanolivin« von Chiesa groß). In Schnitten senkrecht zu n_γ Auslöschungsschiefe für *Na*-Licht zu Kante [(010):($\bar{1}$01)] $= 3^\circ 15'$ im stumpfen Winkel, entsprechend $c/n_\beta = 7^\circ 29'$ nach vorn. $2H_\alpha = 78^\circ 22'$ für $\lambda = 667$ und $77^\circ 5''$ für Natriumlicht. Verwendet Öl von $n_{Na} = 1,442$. Daraus $2E_{Na} = 127^\circ 55'$. Dispersion $\varrho \ll v$ stark. Damit verglichen die Werte

von Lacroix (»Titanolivin« von Pfunders) $2E_{Na} = 119^\circ 30'$ und von Brugnatelli (»Titanolivin« von Chiesa) $2E_{Na}$ um $108^\circ 53'$. Mikroskopisch wurden Zwillinge nach (103) wahrgenommen; die polysynthetische Verzwillingung des »Titanolivines« von Pfunders, die Lacroix beobachtete, ist vielleicht nach ($\bar{1}03$). Beide Zwillingsgesetze kommen beim Klinohumit vor. Keine ausgesprochene Spaltbarkeit, wohl aber Absonderung nach (001). Wesentlicher Unterschied somit gegenüber Klinohumit die starke Dispersion der optischen Achsen in Schnitten senkrecht n_γ, wobei $\varrho \ll v$. Chemische Analyse: SiO_2 36,83, TiO_2 1,92, PbO 0,14, Fe_2O_3 0,42, Al_2O_3 0,07, BeO 1,30, FeO 4,90, MnO 0,28, NiO 0,07, MgO 51,53, CaO 0,03, K_2O 0,09, Na_2O 0,03, H_2O^- 0,05, H_2O^+ 2,99, F 0,03. Die molekularen Verhältnisse sind: $SiO_2 + TiO_2 : RO . H_2O + F_2 = 1 : 2,23 : 0,26$ entsprechend $4\,Mg_2SiO_4 . Mg(OH)_2$. Die übrigen bekannten Analysen von »Titanolivinen« sind wohl nicht ganz zuverlässig. Zambonini schlägt vor auf Grund dieser Untersuchungen den Namen Titanolivin zu ersetzen durch **titanführenden Hydroklinohumit.**

Über das Vorkommen des Hydroklinohumites des Alatales sei folgendes wiederholt: Bei Balme in Spalten des Serpentins mit Calcit, Magnetit, Olivin, Tremolit. Seltener mit Diopsid, Magnetit, Chlorit. Bei der Mussa-Alp mit Magnetit und Olivin in Spalten des Serpentins. Im allgemeinen im Alatal ziemlich verbreitet. Farbe dunkelrötlichbraun bis gelb. Zum Teil findet sich das Mineral auch fein verteilt im Serpentin.

Sehr viele Daten über Olivin finden sich in dem großen Werke von L. Duparc, M. N. Tikonowitch, Le Platine et les Gîtes platinifères de l'Oural et du monde. Genève 1920.

In den Duniten von Koswinsky wurde z. B. bestimmt Olivin von:

n_γ	n_β	n_α	$n_\gamma - n_\alpha$	$n_\gamma - n_\beta$	$n_\beta - n_\alpha$	$2V$
1,6896	1,6707	1,6543	0,0353	0,0188	0,0165	83°

Optisch + $\varrho < v$. Im allgemeinen variiert in den Olivinen der Dunite $n_\gamma - n_\alpha$ zwischen 0,035 und 0,038 und $2V$ zwischen 83° und 87°. Die Zusammensetzung scheint zu variieren zwischen $Fe_2SiO_4 . 8Mg_2SiO_4$ und $Fe_2SiO_4 . 11\,Mg_2SiO_4$. Größere Doppelbrechung konstatierte Zawaritzky an Olivinen des Dunites von Taguil.

In den Koswiten sind optisch positive Olivine mit $2V_{Na} = 86^\circ - 89^\circ$ und $\varrho < v$ vorhanden, deren $n_\gamma - n_\alpha$ zwischen 0,036—0,037, $n_\gamma - n_\beta$ zwischen 0,019—0,023, $n_\beta - n_\alpha$ zwischen 0,016—0,018 variieren.

In den gewöhnlichen Pyroxeniten ist Olivin von nahezu $2V = 90^\circ$ und $n_\gamma - n_\alpha = 0,038$, $n_\gamma - n_\beta = 0,019$, $n_\beta - n_\alpha = 0,018$ vorhanden.

Olivin in den Troktolithen hat gewöhnlich $2V = 87^\circ +$. $n_\gamma - n_\alpha = 0,036—0,038$, ebenso in den Tilaiten und gewöhnlichen Gabbros.

In gewissen Lamprophyren sind korrodierte, oft aber noch {110}, {010}, {011}, seltener {101}, {120} aufweisende Olivine mit $2V = 86^\circ 49' +$ und $n_\gamma - n_\alpha = 0,036$ konstatiert worden.

In der petrographischen Literatur häufen sich neuerdings die Angaben, daß in zonar gebauten Olivinen der Kern magnesiumreicher als die Hülle ist. So gibt H. G. Backlund (Acta Academiae Aboensis, Åbo 1920, S. 26) an, daß in Olivinen der Basalte des arktischen Basaltplateaus Zonenstruktur wahrnehmbar ist mit folgenden Verhältnissen:

Kern $n_\alpha = 1,670$, $n_\beta = 1,687$ entsprechend 18% FeO
Hülle $n_\alpha = 1,706$, $n_\beta = 1,731$ entsprechend 32% FeO.

H. Michel (Tsch. Min. petr. Mitt. Bd. XXXII [1914], S. 281—401) erwähnt ähnliche Verhältnisse aus den basaltischen Gesteinen der Erzgebirgsbruchzone westlich Bodenbach. Interessant sind Parallelverwachsungen von Nephelin- und Olivin, die J. E. Hibsch (Geologische Karte des böhmischen Mittelgebirges Blatt XIV. Meronitz-Trebnitz, Prag 1920) aus Nephelinbasanit beschreibt.

Es entsprechen:

Nephelin:	Olivin:
$c = \varepsilon$	$a = n_\gamma$
$a = \omega$	$b = n_\alpha$
	$c = n_\beta$
(0001)	(100)
$(10\bar{1}0)$	(001)
$(\bar{2}110)$	(011)
$(\bar{1}\bar{1}20)$	$(0\bar{1}1)$

Die letzteren Flächen (entsprechend dem pseudohexagonalen Bau des Olivines) sind nur ungefähr einander parallel.

H. Michel (loc. cit. oben) gibt auch eine erwünschte Zusammenstellung der optischen Daten für die Umwandlungsprodukte von Olivin. Sie möge hier reproduziert werden. Er selbst findet in seinen Olivinen häufig noch ein Übergangsstadium zwischen Villarsit und Serpentin. Farblos-geblichgrün, Doppelbrechung bedeutend höher als Olivin. Alle Brechungsindizes höher als Kanadabalsam. In der Längsrichtung der Fasern und Blättchen n_γ'. Wohl einachsig negativ. (Siehe Tabelle auf Seite 442.)

J. E. Hibsch (loc. cit. oben) beschreibt die Serpentinisierung ebenfalls. Die von ihm beschriebenen aus Olivin hervorgegangenen Fasern von Serpentin besitzen in der Regel n_α' in der Längsrichtung. $n_\alpha' > 1{,}54$. Doppelbrechung $n_\gamma - n_\alpha = 0{,}005$. n_α kann aber mit der Längsrichtung Winkel von 0—45° bilden. Aus Diopsid und Bronzit gebildeter Serpentin hat durchschnittlich n_γ' in der Längsrichtung. Auslöschung gerade. Nontronit und Opal treten daneben auf. Natürlich sind auch Eisenerze zu finden.

R. Parker (Die Gesteine der Talklagerstätten von Disentis und Surrhein im Bündner Oberland. Diss. Zürich 1920) hat ebenfalls die Serpentinisierung studiert und zwar einesteils am Palaeopikrit von Amelose, anderseits an den im Titel seiner Arbeit genannten Gesteinen. Er unterscheidet folgende Stadien: 1. Bildung einer isotropen, grünen gelartigen Substanz ohne Eisenausscheidung. 2. Kristallisation des Serpentins unter Magnetitabscheidung, n_γ senkrecht zum Spaltriß, n_α parallel dazu. 3. Entstehung einer Faserung unter gleichzeitiger Umstellung der Brechungsindizes, n_α senkrecht zur Spaltbarkeit und parallel der Faserrichtung. Gleichzeitig oder später kann Vertalkung eintreten, wobei sich oft Chlorit bildet.

Umwandlungsprodukte des Olivins nach H. Michel zusammengestellt.

Name	System-Auslöschung	Habitus	Farbe	Optik	Doppelbrechung	Optischer Charakter Mineral	Optischer Charakter Hauptzone
O α (Stark)	gerade	blättrig	strohgelb-gelbgrün, Pleochroismus schwach $n_\gamma > n_\alpha$	$n_\alpha <$, $n_\gamma \leqq$ Kanadabalsam	doppelt so hoch wie bei Pyroxenen	ein- schwach zweiachsig +	—
O β (Stark)	gerade	blättrig	n_γ intensiv braungelb, n_α hellgelb	$n_\gamma >$, $n_\alpha \geqq$ Kanadabalsam	desgl.	desgleichen aber —	+
O γ (Stark)	gerade	blättrig	strohgelb mit sehr schwachem Pleochroismus, $n_\gamma > n_\alpha$	$n_\alpha <$, $n_\beta <$ Kanadabalsam	Doppelbrechung wie Pyroxen	einachsig —	+
Iddingsit.	gerade	stengelig	bronzegelb, hellbraun bis tiefbraun, n_α dunkel, n_γ und n_β hell	$a = n_\alpha$, $b \doteq n_\beta$, $c = n_\gamma$, schwache Lichtbrechung, kleiner Achsenwinkel	stark	—	
Mineral I Schuster	gerade	in Adern	schwach olivbraun, $n_\gamma > n_\alpha$	$a = n_\alpha$, $b = n_\beta$, $c = n_\gamma$, Lichtbrechung $\gtrapprox$ Kanadabalsam	wie Pyroxen		
Mineral II Schuster	gerade	in Feldern	schwach olivbraun, $n_\gamma > n_\alpha$	$a = n_\beta$, $b = n_\alpha$, $c = n_\gamma$, sonst wie I, sehr kleiner Achsenwinkel	wie Pyroxen	—	
Faserserpentin	rhomb.	Fasern	gelblichgrün-farblos	$a = n_\beta$, $b = n_\alpha$, $c = n_\gamma$, $n =$ um 1,54, $2E = 16^\circ$—50°	0,013	+	+
Antigorit	rhomb.	blättrig, schuppig	gelblichgrün	$a = n_\alpha$, $b = n_\gamma$, $c = n_\beta$, $n = 1,56$, 1,57, 1,571, $\varrho > v$, $2E = 16^\circ$ bis 98°	0,011	—	+
Villarsit	mit Olivin gleichzeitig auslöschend	homoax von außen nach innen fortschreitend	n_β = blaugrün, n_α = gelb	$a = n_\gamma$, $b = n_\alpha$; $c = n_\beta$	stark		
Delessit	monoklin	divergentfaserig	grünblau für n_γ und n_β, gelblich für n_α	$b = n_\beta$, c/n_α sehr klein, $n = 1,58$ bis 1,59	0,001	—	+
Webskyit (Brauns)	amorph		gelbgrün				

2. Phenakitgruppe (wasserfrei).

$2 BeO . SiO_2$ Phenakit.

(Siehe diese Zeitschrift Bd. 53, S. 538 und Bd. 56, S. 95.)

$2 ZnO . SiO_2$ Willemit.

Nach E. Tiede und F. Büscher (Ber. Deutsch. Chem. Ges. [1920], S. 2206 bis 2214) durch Flammenberührung ebenso wie durch Lichtquellen in lebhaft grüner Farbe erregt.

3. Übrige wasserfreie Silikate zweiwertiger Elemente ohne Augit-Amphibolgruppe.

$2 CaO . SiO_2$ Calciumorthosilikat.

Tritt nach G. A. Rankin (siehe auch J. B. Ferguson, H. E. Merwin, loc. cit. S. 20, S. 340) in 4 Modifikationen im System $CaO - MgO - Al_2O_3 - SiO_2$ auf. Hauptarbeit loc. cit. S 6, siehe S. 339.

$\alpha - Ca_2SiO_4$ schmilzt bei 2130° ± 20° und wandelt sich bei 1420° ± 2° in $\beta - Ca_2SiO_4$ um. Dieses seinerseits wandelt sich bei 675 ± 5° in $\gamma - Ca_2SiO_4$. $\beta' - Ca_2SiO_4$ ist eine total instabile Phase. Im System $CaO - MgO - SiO_2$ konnte von der Umwandlung der α-Modifikation meist nichts bemerkt werden. Die Umwandlung $\beta - \gamma$ ist von einer Volumzunahme um etwa 10% begleitet. (»Verstäubung«.) Eigenschaften:

	Kristallsystem	Kristalltracht	Spaltbarkeit	Härte	Bemerkungen
$\alpha - Ca_2SiO_4$	mkl. oder triklin	körnig-prismat.	prismatisch	5—6	Oft polysynthetisch verzwillingt
$\beta - Ca_2SiO_4$	rhomb. od. mkl.	körnig-prismat.	prismatisch	5—6	Nicht verzwillingt
$\gamma - Ca_2SiO_4$	? monoklin	prismatisch	? prism. od. (001) (100)	—	Meist nur als feines Pulver erhalt.
$\beta' - Ca_2SiO_4$	?	körnig	—	—	Nur einmal erhalten.

	n_α	n_β	n_γ	Optischer Charakter	Achsenwinkel	Orientierung
$\alpha - Ca_2SiO_4$	1,715	1,720	1,737	+	groß	c/n_α bis 18°
$\beta - Ca_2SiO_4$	1,717	—	1,735	+	groß	Achsenebene ‖ Spaltbarkeit Ähnlich $\alpha - Ca_2SiO_4$
$\gamma - Ca_2SiO_4$	1,642	1,645	1,654	—	$2E = 52°$	$b = n_\beta$ c/n_γ ? = 3° Achsenebene ⊥ Spaltbarkeit
$\beta' - Ca_2SiO_4$	—	—	1,715	+	klein	Sehr schwache Doppelbrechung.

n_α, n_β, n_γ sind für Natriumlicht gemessen.

Nach Ferguson und Merwin n_β von $\alpha - Ca_2SiO_4 = 1{,}723$ (lit. S 20, siehe S. 340).

Staubartige Kriställchen von Ca_2SiO_4 erhielt auch P. Niggli (Z. f. anorg. Chemie 98 [1916], S. 241—326). Lichtbrechung zwischen 1,63 und 1,74.

$3 CaO . SiO_2$ Tricalciumsilikat.

Es ist bei seinem Schmelzpunkt instabil und wurde im binären System $CaO - SiO_2$ nur als Umwandlungsprodukt konstatiert, gemäß der bei 1900° ± 20° stattfindenden Reaktion

$$Ca_2SiO_4 + CaO \rightleftarrows Ca_3SiO_5.$$

Aus dem ternären System $CaO - Al_2O_3 - SiO_2$ kann sich die Kristallart direkt ausscheiden. Gleichmäßige Körner, farblos, ohne deutliche Spaltbarkeit. Mittlerer Brechungsindex $= 1{,}715$. Schwache Doppelbrechung nicht über 0,005. Optisch einachsig oder zweiachsig mit kleinem Achsenwinkel, negativer Charakter. Hie und da Zwillingslamellen mit kleinem Auslöschungswinkel. (Siehe G. A. Rankin, loc. cit. S 6, siehe S. 339.)

$3\,CaO.2\,SiO_2$.

(Ebenda G. A. Rankin.) Die Verbindung spaltet sich bei $1475^\circ \pm 5^\circ$ in $2\,CaO.SiO_2$ und Schmelze. Sie kristallisiert in rundlichen Körnern und ist vermutlich rhombisch. $n_\gamma = 1{,}650$, $n_\alpha = 1{,}641$ für Na-Licht. Optischer Achsenwinkel groß, positiv.

$(Ca, Na_2)O.2\,SiO_2$ Rivait, Réaumurit.

Ein Mineral, dessen Analyse ergab: SiO_2 66,38, TiO_2 0,10, Al_2O_3 0,79, FeO 0,30, CoO 0,38, CaO 18,45, MgO 0,74, Na_2O 10,96, K_2O 1,20, H_2O^- 1,39, NiO und MnO Spur, wurde von F. Zambonini (Appendice alla Mineralogia vesuviana Napoli 1912) Rivait genannt. Die faserigen Kristalle aus Lapilli des Vesuvs sind vermutlich monoklin, gestreckt in Richtung der b-Achse. Die Doppelbrechung ist schwach. Die Härte $= 5$, das spezifische Gewicht $= 2{,}55$—$2{,}66$.

A. Lacroix (Bull. Soc. fr. Minéral. 38 [1915], S. 16—20) fand offenbar die gleiche Kristallart in durch vulkanische Hitze entglasten Gläsern. (Ausbrüche vom Mont Pelée und Vesuv.) Er nannte sie Réaumurit. Die Analyse durch Boiteau ergab SiO_2 68,10, Al_2O_3 1,25, Fe_2O_3 0,15, FeO 0,22, MgO 0,03, CaO 16,96, Na_2O 11,38, K_2O-Spur, P_2O_5 0,06, H_2O^- 0,60, H_2O^+ 0,36. Wahrscheinlich war etwas Glas adhäriert.

Diese Kristallart ist ebenfalls nadelig-faserig. Hauptzone +. Optischer Charakter ebenfalls positiv. Achsenebene in Längsrichtung. Kleiner Achsenwinkel. Maximale Doppelbrechung etwas niedriger als die von Wollastonit.

Von fraglicher Zusammensetzung sind 2 Kalksilikate, die P. Niggli und M. Schlaepfer (loc. cit. H 2—3, siehe S. 341) bei ihren hydrothermalen Versuchen erhalten haben. Eventuell sind sie wasserhaltig. Die einen kristallisieren monoklin und bilden Durchkreuzungszwillinge von 81°. n_γ bildet mit der Hauptzone einen Auslöschungswinkel von etwa 7°, n um 1,657, teils höher, teils tiefer. In HCl sind die Kristalle löslich. Andere rhombenförmige Kriställchen mit mittlerem Brechungsindex von $n = 1{,}64$ sind vermutlich rhombisch und ebenfalls in HCl löslich. Geringe Doppelbrechung.

$2\,CaO.MgO.2\,SiO_2$ Åkermanit.

Erscheint nach lit. S 20, siehe S. 340, als Ausscheidungsprodukt in Schmelzen des Systems $CaO - MgO - SiO_2$. Tetragonal gedrungene Prismen, oft achtseitiger Querschnitt. Schmelzpunkt $1458^\circ \pm 5^\circ$, $\omega = 1{,}631 \pm 0{,}002$, $\varepsilon = 1{,}638 \pm 0{,}002$. Optisch +. Nach lit. S 22, siehe S. 340 (J. B. Ferguson, A. F. Buddington) ist die Dichte bei 25° C. $= 2{,}944$. In dieser letzteren Arbeit wurde konstatiert, daß Åkermanit und Gehlenit ($2\,CaO.Al_2O_3.SiO_2$) eine kontinuierliche Mischkristallreihe bilden. (Minimumtypus; Schmelzpunkt von Gehlenit $= 1590^\circ$, das Minimum liegt bei 74 Gewichtsprozent Åkermanit und einer Temperatur von 1388°.) Die Mischkristalle gehören der Melilithgruppe an. Folgende Tabelle zeigt die morphotropischen Effekte.

Zusammensetzung Gew. % Gehl.	Åk.	ω_{Na}	ε_{Na}	Doppelbrechung	Opt. Char.	Dichte	Spez. Vol.
100	0	1,669	1,658	0,011	—	3,038	90,4
80	20	1,664	1,657	0,007	—	—	—
75	25	—	—	—	—	3,018	90,8
60	40	1,657	1,654	0,004	—	—	—
50	50	1,653	1,652	0,001	—	2,993	91,5
40	60	1,648	1,649	0,001	+	—	—
30	70	1,645	1,648	0,003	+	—	—
25	75	1,643	1,647	0,004	+	2,969	92,1
10	90	1,637	1,643	0,006	+	—	—
0	100	1,632	1,639	0,007	+	2,944	92,8

Bei 25° ist das spezifische Gewicht von Gehlenit höher als das des Glases gleicher Zusammensetzung (2,884), während Åkermanitglas ein höheres spezifisches Gewicht (2,955) hat als Åkermanit. Der Referent möchte bemerken, daß diese Mischkristallbildung einem bei Silikaten weitverbreiteten Typus angehört. Man kann die beiden Endglieder wie folgt schreiben:

$$\text{Gehlenit} = \left[SiO_5 . AlO_2\right]^{Al}_{Ca_2} \qquad \text{Åkermanit} = \left[SiO_5 . SiO_2\right]^{Mg}_{Ca_2}$$

Al würde teils *Si* teils *Mg* ersetzen.

$5\,CaO . 2\,MgO . 6\,SiO_2$.

Künstlich dargestellt von J. B. Ferguson und H. E. Merwin (loc. cit. S. 20, siehe S. 340). Allerdings nicht aus eigener Schmelze dargestellt, da inkongruent schmilzt. (Zersetzung bei ungefähr 1365° ± 5° in Pseudowollastonit + Åkermanit und Schmelze.) Bildet verschiedene Mischkristalle. Die Zusammensetzung daraus erschlossen, daß gegen den Punkt $5\,CaO . 2\,MgO . 6\,SiO_2$ die Zersetzungstemperaturen stark ansteigen. Das Mischkristallfeld dehnt sich gegen die Linie Calciummetasilikat — Åkermanit aus. Für $5\,CaO . 2\,MgO . 6\,SiO_2$ wird angegeben: Unregelmäßige, längliche Körner mit n_β parallel Längsrichtung. $n_\alpha = 1,621$, $n_\beta = 1,627$, $n_\gamma = 1,635$. Optisch + mit $2V$ um 80°

$PbO . SiO_2$ Alamosit.

Neue optische Bestimmungen dieses Minerals von H. E. Merwin (Journal Wash. Ac. of Science IV [1914], S. 253—254.) Für *Na*-Licht nach Immersionsmethode:

$n_\alpha = 1,947$, $n_\gamma = 1,968$, $n_\beta = 1,961$.

$n_\gamma - n_\alpha = 0,023$ bestimmt auf Spaltblättchen.

$2V$ für *Li*-Licht = 58° ± 5°, für *Na*-Licht = 65° ± 5°, für $\lambda = 425\,\mu\mu = 78° \pm 5°$.

Optisch negativ. Achsenebene parallel Symmetrieebene, parallel Spaltbarkeit. Sehr starke Dispersion der optischen Achsen, schwache geneigte Bisektricendispersion.

$PbO . 2(Ca, Mn)O . 3\,SiO_2$ Margarosanit.

Neues Mineral gefunden bei Franklin N.-J. und beschrieben von W. E. Ford und W. M. Bradley (Am. Journ. of Sc. [4] 42 [1916], S. 159).

Analyse: $SiO_2 = 33,71$, $PbO = 43,50$, $CaO = 21,73$, $MnO = 1,14$, $H_2O = 0,58$, Summe 100,66. Farblose Blätter mit Perlmutterglanz. Eine

sehr gute, glimmerartige Spaltbarkeit, außerdem zwei gute Spaltbarkeiten, die einen Winkel von 78° miteinander bilden und die auf der ausgezeichneten fast senkrecht stehen. Dichte 3,99. Härte 2,5—3. Kristallsymmetrie vermutlich triklin. Auslöschungswinkel auf den ausgezeichneten Spaltblättern beträgt gegen die Spuren der übrigen zwei Spaltbarkeiten 44° und 34° für n_α' und 46 bis 56° für n_γ'. Für diese zwei Brechungsindices wurde gefunden 1,73 ± 0,02 und 1,795 ± 0,005. Das Mineral ist mit Almandin, Hancockit, Roeblingit, Nasonit, Franklinit, Willemit, Axinit, Datolith und Manganophyllit vergesellschaftet. Das offenbar gleiche Mineral fand G. Flink (Geol. Fören i Stockholm Förh. 1917, S. 426—452) im »Lukas Ort« und Bjelkes-Schacht bei Långbanshyttan in Schweden. (Siehe auch Fortschritte 1920, S. 85.)

$a:b:c = 0{,}84419 : 1 : 1{,}2838$, $\alpha = 74°37'$, $\beta = 129°29'$, $\gamma = 101°5'$. Aus (001):(010) = 79°8'; (001):(100) = 51°49'; (100):(010) = 88°10'; (110):(010) = 54°42'; (011):(010) = 50°6'. Radialstrahlige Stengel bis 2 mm lang und 2 mm dick. Hauptspaltfläche mit Perlmutterglanz als {010} genommen. Stengelrichtung = c. Fraglich die Form $\{0\bar{3}4\}$; außer den obengenannten Formen tritt noch $\{1\bar{1}0\}$ auf. Dichte etwas höher als beim Mineral von Franklin = 4,39. Härte = $2\frac{1}{2}$. Spaltbarkeit wie dort. n_γ/c im spitzen Winkel $\beta = 8°40'$.

***BaO.2SiO₂* Bariumdisilikat.**

In optischen bariumreichen Gläsern fand N. L. Bowen (Journ. Washington Acad. of Sc., vol. VIII [1918], S. 265—268) sechsseitige, tafelige, farblose Kristalle mit weißen opaken Rändern. Die Kantenwinkel der sechsseitigen Blättchen sind respektive 100° und 130°. Rhombisch. Parallel Längsrichtung gute Spaltbarkeit. Optische Achsenebene parallel den Tafeln. Optischer Charakter negativ mit $2V$ um 70°. $n_\gamma = 1{,}613$, $n_\alpha = 1{,}595$. n_α parallel Längsrichtung. Große Ähnlichkeit mit $K_2Si_2O_5$. In der Tat erstarrt ein Schmelzgemisch von $BaO.2SiO_2$ zu homogenen Kristallen der oben beschriebenen Ausbildung. Diese Kristalle ergaben $n_\gamma = 1{,}617$ und $n_\alpha = 1{,}598$. Vielleicht enthalten die im Glas gefundenen Kristalle etwas Alkalisilikat. Schmelzpunkt von $BaO.2SiO_2 = 1426°$. Glas von dieser Zusammensetzung hat $n = 1{,}606$.

4. Augitgruppe s. 1.

***CaO.SiO₂* Pseudowollastonit und Wollastonit.**

Das Mineral Wollastonit wandelt sich bekanntlich bei 1200° in Pseudowollastonit um. Pseudowollastonit schmilzt bei 1540° ± 2. Nach den neuesten Daten von G. A. Rankin (loc. cit. S 6, siehe S. 339), J. B. Ferguson und H. E. Merwin (loc. cit. S 20 und S 21, siehe S. 340) sind für reines $CaSiO_3$ folgendes die charakteristischen Eigenschaften:

Pseudowollastonit: Körnige Ausbildung, pseudohexagonal, nicht selten polysynthetisch verzwillingt, mit wohl monoklinen Einzelindividuen. Für Na-Licht $n_\gamma = 1{,}654$; $n_\beta = 1{,}611$; $n_\alpha = 1{,}610$; $n_\gamma - n_\alpha = 0{,}041$. Winkel der optischen Achsen und Auslöschungsschiefe klein. Fast einachsig +. Härte = 5.

Wollastonit (künstlich). Monoklin, lattenförmiger Habitus. Spaltbarkeit parallel Längsrichtung der Leisten und Fasern. $n_\gamma = 1{,}631$, $n_\beta = 1{,}629$, $n_\alpha = 1{,}616$, für Natriumlicht $n_\gamma - n_\alpha = 0{,}015$. Achsenwinkel $2E$ um 70°. Optisch negativ. Achsenebene senkrecht zur Spaltbarkeit. In Längsrichtung der Latten n_β. Nach der üblichen kristallographischen Orientierung Spaltbarkeit {100} und {001}. Achsenebene {010}, $b = n_\beta$, $c:n_\alpha = +32°$.

Im System $CaO - SiO_2$ vermögen Pseudowollastonit und Wollastonit SiO_2 oder CaO im Überschuß aufzunehmen. Pseudowollastonit vermag etwas weniger als zwei Gewichtsprozent SiO_2 aufzunehmen, Wollastonit etwa 3%. Andrerseits kristallisieren noch Gemische mit 50 Gewichtsprozent CaO homogen als Pseudowollastonit. Dem entspricht 20% der Verbindung $3\,CaO.2\,SiO_2$. Wollastonit hingegen vermag bis 45 Gewichtsprozente $3\,CaO.2\,SiO_2$ in sich aufzunehmen. Für derartige Mischkristalle beginnt die Umwandlung bereits bei 1170°. Hingegen wandeln die SiO_2-reichsten Mischkristalle sich erst bei 1210° um. Wollastonit vermag aber auch bis 17% von Diopsid in feste Lösung aufzunehmen. Die Zersetzungstemperatur liegt dann zwischen 1336° und 1352°. Starke Mischkristallbildung ist im System $CaSiO_3$-Åkermanit zu erkennen. Pseudowollastonit vermag ungefähr 23 Gewichtsprozente Åkermanit aufzunehmen, Wollastonit bis 60 oder 70%. Die Grenze entspräche ungefähr der Zusammensetzung einer Verbindung $3\,CaO.MgO.3\,SiO_2$. Die Mischkristalle Wollastonit-Diopsid haben im ternären System kaum einen größeren Überschuß von SiO_2, etwas mehr scheint den Pseudowollastonitmischkristallen zuzukommen.

Ein ganzes Mischkristallgebiet dehnt sich zwischen den Mischkristallen Wollastonit-Diopsid, Wollastonit-Åkermanit und Wollastonit-$5\,CaO.2\,MgO.6\,SiO_2$ aus. Dic Umsetzungstemperatur zwischen den 17% Diopsid-Wollastonitmischkristallen und $5\,CaO.2\,MgO.6\,SiO_2$ geht durch ein Minimum.

Wollastonitmischkristalle mit dem maximalen Gehalt von $CaO.MgO.2\,SiO_2$ besitzen $n_\alpha = 1{,}619$, $n_\beta = 1{,}631$, $n_\gamma = 1{,}634$. $2V = 40-65°$. Optisch negativ. Mischkristalle der mittleren Partie zwischen Wollastonit und $2\,CaO.MgO.2\,SiO_2$ sind optisch positiv mit größerem Achsenwinkel.

Die optischen Konstanten von Pseudowollastonit werden durch $CaO.MgO.2\,SiO_2$ wenig verändert, n_γ ist um etwa 0,006 niedriger.

Nach W. P. White (Am. Journ. of Sc., vol. XLVII [1919], S. 1—43) sind für $CaSiO_3$ die mittleren spezifischen Wärmen und Atomwärmen die folgenden:

	0°–100°	0°–300°	0°–500°	0°–700°	0°–900°	0°–1100°	0°–1160°	0°–1300°	0°–1400°
Pseudowollastonit:									
Mittl. spez. Wärme	0,1844	0,2045	0,2170	0,2258	0,2324	0,2379	0,2393	0,2427	0,2448
Mittl. Atomwärme	4,290	4,758	5,050	5,256	5,409	5,534	—	5,646	5,697
Wollastonit:									
Mittl. spez. Wärme	—	—	—	0,2274	0,2344	0,2402	—	0,2416	—

$$\text{Die mittlere Atomwärme} = \text{spez. Wärme} \cdot \frac{\text{Atomgewicht}}{\text{Atomzahl}}.$$

Für $CaSiO_3$ = spez. Wärme · 23,27.

Neuere synthetisch dargestellte Pyroxene.

$MgO.SiO_2$ Klino-Enstatit.*

(Siehe besonders N. L. Bowen, lit. S 15, siehe S. 339.)

Die einzige Form von Mg-Metasilikat, die man bei den Abschreckungsversuchen im System $MgO - SiO_2$ beobachtete, war (abgesehen von dem gelegentlichen Auftreten der ? monotropen Amphibolform in schnell gekühlten Schmelzen) monokliner Enstatit, sogenannter Klino-Enstatit. Klino-Enstatit be-

ginnt bei 1557° unter Bildung von Forsterit inkongruent zu schmelzen. Der letzte Rest von Forsterit verschwindet dann bei 1577°. Klino-Enstatit ist stets polysynthetisch nach (100) verzwillingt. Approximativ hatten früher schon Allen und White gefunden: $a:b:c = 1,03:1:0,60$, $\beta = 87°26'$. Ausgezeichnete prismatische Spaltbarkeit, Sprünge nach (001). Optische Achsenebene senkrecht zu (010). $c/n_\gamma = 22°$, $n_\alpha = 1,651$, $n_\gamma = 1,660$. Winkel der optischen Achsen 53° ± 3°, bei optisch-positivem Charakter.

Nach W. P. White (loc. cit. bei $CaSiO_3$) sind die mittleren spezifischen Wärmen und die mittleren Atomwärmen folgende:

	0°—100°	0°—300°	0°—500°	0°—700°	0°—900°	0°—1100°
Spezifische Wärme	0,2039	0,2309	0,2484	—	—	—
Atomwärme = spez. Wärme × 20,12	4,103	4,647	4,997	—	—	—

MgO.CaO.2SiO₂ **Diopsid.**

(Siehe außer früheren Arbeiten besonders N. L. Bowen [lit. S 16, siehe S. 339], J. B. Ferguson und H. E. Merwin [lit. S 20, siehe S. 340]).

Gedrungene prismatische Kristalle von den Eigenschaften des natürlichen Diopsides entstehen aus entsprechenden Schmelzflüssen beim Abkühlen. Schmelztemperatur (kongruent) bei 1391,5°. Spezifisches Gewicht nach Allen und White = 3,27—3,275, es ist vielleicht etwas zu hoch. $n_\gamma = 1,6945$, $n_\beta = 1,6713$, $n_\alpha = 1,6646$. $2V = 59°$ bei optisch-positivem Charakter. $n_\gamma/c = 38\frac{1}{2}°$. Monoklin.

Nach W. P. White (loc. cit. bei $CaSiO_3$) sind die mittleren spezifischen Wärmen und die mittleren Atomwärmen folgende:

	0°—100°	0°—300°	0°—500°	0°—700°	0°—900°	0°—1100°	0°—1250°
Spezifische Wärme	0,1924	0,2164	0,2314	0,2421	0,2500	0,2563	0,2603
Atomwärme = spez.. Wärme × 21,7	4,175	4,697	5,021	5,252	5,425	5,560	5,649

Währenddem bei Zusatz von MgO, SiO_2, Anorthitmolekül, Albitmolekül, $CaSiO_3$ allein zu Schmelzen von Diopsid keine erkennbare Veränderung in der Zusammensetzung des Doppelsalzes bemerkbar ist, bilden Klino-Enstatit und Diopsid die kontinuierliche Mischkristallreihe tonerdefreier Enstatitaugite (N. L. Bowen, loc. cit. S 15, siehe S. 339).

Folgende Daten geben Aufschluß über die Veränderung der Eigenschaften innerhalb dieser isomorphen Reihe.

Gewichtsprozente		n_α	n_γ	Achsenebene	$2V$	c/n_γ
Diopsid	Kl.-Enstatit					
100	—	1,664	1,694	‖ (010)	59° ± 3°	38,5°
92	8	1,664	1,692			37,5 (Kl.-Enst. 7%)
84	16	1,662	1,684			
75	25	1,660	1,684	‖ (010)	56 ± 3	36° (Kl.-Enst. 25,5%)
65	35	1,655	1,678	‖ (010)	47 ± 6	
56	44	1,655	1,675	‖ (010)	40 ± 6	34
37	63	1,653	1,671	‖ (010)	sehr klein	30
19	81	1,651	1,665	⊥ (010)	20° ± 6°	26
—	100	1,651	1,660	⊥ (010)	53 ± 3	22

Genauere Achsenwinkelbestimmungen liegen noch vor für

54%	Diopsidgehalt	$= 40^\circ \pm 3^\circ$	Achsenebene	∥ (010)
41%	»	$= 20 \pm 3$	»	∥ (010)
35%	»	$= 10 \pm 3$	»	∥ (010)
30%	»	$= 15 \pm 3$	»	⊥ (010)
17%	»	$= 25 \pm 3$	»	⊥ (010).

Bei zunehmendem Gehalt an $MgSiO_3$ nimmt somit der Auslöschungswinkel c/n_γ ab, der mittlere Brechungsindex fällt von 1,676 bis 1,654, die Doppelbrechung vermindert sich von 0,03 bis 0,009, der Winkel der optischen Achsen in der Ebene ∥ (010) wird kleiner, geht durch 0 und öffnet sich dann wieder in der Ebene senkrecht zu (010). Die polysynthetische Zwillingsbildung des Enstatites geht allmählich mit Zunahme von $CaMg(SiO_3)_2$ in einfache Zwillingsbildung über. Rasches Abkühlen begünstigt feine Zwillingslamellierung. Bei Zonarstruktur muß im größten Teil der Reihe der Kern magnesiareicher sein als die Hülle.

$CaO.FeO.2SiO_2$ Hedenbergit.

Einen vermutlich zu Hedenbergit gehörigen Augit stellten P. Niggli und M. Schlaepfer (loc. cit. H 2—3, siehe S. 341) hydrothermal dar. Monoklin mit $n_\beta = b$ und $c/n_\gamma \doteq 46—47^\circ$. $n_\gamma > 1{,}76 > n_\alpha$. Doppelbrechung maximal 0,03. Lichtbrechung und Doppelbrechung also eine Spur höher als beim natürlichen Mineral. Farbe schwach gelblichgrün. Die Kristalle sind in Salzsäure nicht löslich und enthalten vermutlich Fe, Ca, SiO_2.

Die Mineralien der Augitgruppe.

Über die allgemeine chemische Zusammensetzung der Mineralien der Augitgruppe liegen eine Anzahl von Abhandlungen von H. E. Boeke, G. Tschermak und F. Zambonini vor. Die Leser der Zeitschrift sind durch die Arbeiten in Bd. 53 und 55 orientiert. Über die Verhältnisse von $FeSiO_3$ und $MgSiO_3$ in rhombischen Pyroxenen der Erstarrungsgesteine gibt die Untersuchung von A. Weich (Tschermaks Min. petr. Mitt. Bd. XXXII [1914], S. 423—447) Auskunft. Danach ist im Mittel der Gehalt an $FeSiO_3$ in Pyroxenen dieser Art von: Syeniten = 50%, Trachyten = 53%, Dioriten = 30%, Hornblende-Glimmer-Andesiten = 46%, Biotit-Hornblendegabbros = 45%, Pyroxenandesiten = 44%, Gabbros = 31%, Basalten = 25,5%, Peridotiten = 14%, Limburgiten = 13%.

Eine Arbeit von A. Ledoux ist im Bull. soc. fr. de Minéralog. Bd. 39 [1916], S. 232—280 erschienen. Es wurden die topischen Achsen A, B, C von Pyroxenen berechnet. Gegenüber den im deutschen Sprachgebiet üblichen Größen sind die Werte mit $\sqrt[3]{\frac{1}{4}}$ multipliziert, es ist also monoklin $B = \sqrt[3]{\frac{V_m}{4ac \cdot \sin\beta}}$, rhombisch $B = \sqrt[3]{\frac{V_m}{4ac}}$ (V_m = Molekularvolumen). Das Molekulargewicht ist auf 1 SiO_2 berechnet, in der Weise, daß $M = \frac{T \cdot 60{,}3}{S}$, wo T die um 100 liegende Totalzahl der Analyse, S die Gewichtsprozente SiO_2, 60,3 das Molekulargewicht von SiO_2 bedeuten. Dieses abgekürzte Verfahren ist natürlich nicht ganz einwandfrei.

Folgendes sind die Analysen und Dichtebestimmungen, auf die sich der Autor stützt. Die in der Tabelle angeführten Autornamen beziehen sich auf kristallographische und chemische Konstanten.

		Autor	Dichte	SiO_2 TiO_2	FeO MnO	MgO	CaO	Al_2O_3	Fe_2O_3	Na_2O
I.	Enstatit, Breitenbach	Lang, Maskelyne	3,238	56,05	13,44	30,85	—	—	—	—
II.	Hypersthen, Laach	v. Rath	3,454	49,8	25,6	17,7	0,15	5,05	—	—
III.	Diopsid, Schwarzenstein	A. Schmidt	3,192	54,85	3,29	16,02	24,99	0,25	0,15	—
IV.	Diopsid, Ala	Ledoux, Doelter	3,2	54,74	2,91	17,02	26,03	—	—	—
V.	Diopsid, Achmatowsk	Kokscharow	3,264	53,97	2,57	17,86	25,60	—	—	—
		Hermann, Doelter	3,169	54,45	3,81	15,65	24,89	0,99	0,55	—
VI.	Baikalit, Baikal	Kokscharow Doelter	3,242	53,95	3,49	16,40	25,14	0,97	0,78	—
VII.	Salit, Krimltal	Ledoux Zepharowich	3,251	52,08	8,93 +0,49	10,61	21,59	1,36	2,56	2,06
VIII.	Hedenbergit, Nordmarken	Flink, Doelter	3,311	50,91	17,34 +0,21	7,21	22,93	0,17	0,76	—
IX.	Augit, Vesuv	Ledoux, v. Rath	3,233	53,20	2,30	19,30	23,40	1,50	—	—
X.	Augit, Frascati	Zambonini	3,441	48,86 +0,37	10,02 +0,23	8,35	24,34	5,23	1,71	—
XI.	Augit, Ätna	Ledoux, Rammelsberg	?	47,38	7,89 +0,10	15,26	19,10	5,52	3,85	—
XII.	Fassait, Monzoni	Ledoux, Doelter	2,965	44,06	1,67	25,20	13,10	10,43	5,91	—

Folgendes sind die kristallographischen Konstanten. Die rhombischen Pyroxene sind so aufgestellt, daß $a > b$.

	a	c	Volumen	A	β	$A \sin \beta$	B	C
I.	1,03071	0,58851	33,338	2,468700	90°	2,468700	2,395133	1,409554
II.	1,02952	0,58721	34,458	2,495948	90	2,495948	2,424389	1,423614
III.	1,0922	0,5887	34,286	2,622878	74° 16′ 24″	2,524706	2,401463	1,413741
IV.	1,091373	0,590278	34,656	2,628956	74 11 34	2,529538	2,408852	1,421893
V.	1,093120	0,589456	34,645	2,632710	74 11 30	2,533137	2,408434	1,419667
VI.	1,092829	0,590634	34,725	2,633024	74 4 30	2,531974	2,409365	1,423051
VII.	1,091207	0,585015	35,506	2,657805	74 13 17	2,557658	2,435657	1,424896
VIII.	1,09123	0,584285	35,898	2,667150	74 34 44	2,571126	2,444170	1,428091
IX.	1,09256	0,586584	34,779	2,639676	74 9	2,539315	2,416045	1,417214
X.	1,095314	0,590123	35,283	2,651596	74 7 40	2,550501	2,420854	1,428602
XI.	1,093253	0,595946	37,520	2,694470	74 4 52	2,591139	2,464636	1,468789
XII.	1,09369	0,59830	46,394	2,888560	74 10 38	2,779112	2,641122	1,580183

$A \sin \beta$ der monoklinen Pyroxene ist zum Vergleich mit A der rhombischen Pyroxene berechnet. Folgendes sind die Gesetzmäßigkeiten, die Ledoux aus diesen Daten glaubt schließen zu dürfen[1]):

In der Enstatit-Hypersthenreihe vergrößern sich A, B, C mit zunehmendem Eisengehalt. Unter Annahme linearen Verlaufes wird für

1) Die meisten sind übrigens durch die Untersuchungen von F. Zambonini, diese Zeitschrift Bd. 46 (1909), S. 20, bekannt.

rhombisches $MgSiO_3$: $A = 2{,}450617$, $B = 2{,}376305$, $C = 1{,}400221$,
rhombisches $FeSiO_3$: $A = 2{,}528138$, $B = 2{,}458959$, $C = 1{,}440226$.

Ebenso werden aus den anderen Daten berechnet für

reinen Diopsid: $A = 2{,}617295$, $A \sin\beta = 2{,}518971$, $B = 2{,}397432$, $C = 1{,}412388$,
r. Hedenbergit: $A = 2{,}694177$, $A \sin\beta = 2{,}599494$, $B = 2{,}470183$, $C = 1{,}436799$.

Auch in der Reihe der monoklinen, tonerdearmen Pyroxene scheinen A, B, C lineare Funktionen des »Molekulargewichtes« zu sein. Nimmt man für Wollastonit das Achsenverhältnis $a : b : c = 1{,}05312 : 1 : 0{,}4838$, $\beta = 84^\circ 30'$, so zeigt sich deutlich, daß Diopsid kleinere A und B und größeres C besitzt als ein hypothetisches Gemisch $1\, CaSiO_3\, 1\, MgSiO_3$. In der Diopsid-Hedenbergitreihe nehmen ebenfalls mit steigendem Fe-Gehalt A, B, C zu wie in der Enstatit-Hypersthenreihe.

Aus den Daten für die 4 tonerdereichen Augite wird gefolgert, daß die Addition von $CaAl_2SiO_6$ A und C vergrößert und B verkleinert. $MgAl_2SiO_6$ scheint alle drei Achsen zu vergrößern. $(Li, Na)_2Al_2Si_4O_{12}$ verkleinert A und B, $Na_2Fe_2Si_4O_{12}$ ebenso, außerdem wird β kleiner.

Es sind für Spodumen (Triphan) $a : b : c = 1{,}1283 : 1 : 0{,}62345$, $\beta = 69^\circ 32' 30''$, spez. Gewicht $= 3{,}17 : V = 29{,}68$, $A = 2{,}528805$, $A \sin\beta$ $2{,}369304$, $B = 2{,}241252$, $C = 1{,}397309$, für ziemlich reinen Aegirin mit $a : b : c = 1{,}0998 : 1 : 0{,}60120$, $\beta = 73^\circ 9' 1''$, spez. Gewicht $3{,}520 : V = 33{,}16$, $A = 2{,}592627$, $A \sin\beta$ $2{,}481321$, $B = 2{,}357362$, $C = 1{,}417246$.

Der Referent möchte bemerken, daß für die Enstatit-Hypersthenreihe und für die Diopsid-Hedenbergitreihe, sowie Spodumen und Aegirin, hinsichtlich der Volumenbeziehungen, die in dieser Zeitschrift von ihm abgeleiteten Gesetzmäßigkeiten gültig sind. Die starke Volumzunahme für XI und XII scheint ihm zu zeigen, daß hier die Molekulargewichtsfestsetzung von Ledoux nicht zutreffend ist. Nach den vom Referenten in seinem Lehrbuch dargelegten Beziehungen ersetzt ein Teil von Al Si. Trägt man dem Rechnung, so wird M kleiner, V ebenfalls. Über Einzelmineralien der Augitgruppe sind dem Referenten aus neuerer Zeit folgende wichtigeren Bestimmungen bekannt geworden:

Bronzit.

Im Bühlbasalt bei Kassel finden sich nach L. Velde (Dissertation Frankfurt 1920) Bronziteinschlüsse. Der Bronzit enthält 11,9 Mol. % $FeO + MnO$, ist optisch negativ mit $\varrho > v$ und $n_\gamma = 1{,}701$ = bläulichgrün, n_α = rötlichgelb, n_β = rötlichbraun. Spaltbarkeit nach $\{110\}$, Teilbarkeit nach $\{100\}$.

Hypersthen.

Für Hypersthen von der Pauls-Insel bestimmte R. Großmann (Thermogoniometrische Untersuchungen an Augit, Hornblende, Boracit und Leucit, Diss. Leipzig 1917) folgende kristallographische Daten:

Änderung des Achsenverhältnisses mit der Temperatur:

17° $a : b : c = 1{,}02952 : 1 : 0{,}58685$
300° $a : b : c = 1{,}02748 : 1 : 0{,}58654$
500° $a : b : c = 1{,}02593 : 1 : 0{,}58629$ (Siehe auch F. Rinne, Centrbl. f. Mineralogie [1917], S. 73—82.)

Diopsidartige Augite.

R. Grossmann und F. Rinne (loc. cit. oben) haben auch über Diopsid der Mussa-Alp Untersuchungen betreffs Dilatation ausgeführt. Folgendes sind die Winkeländerungen:

	17°—300°	300°—500°
$\sphericalangle(111):(100)$	1′ 10″	1′ 50″
$\sphericalangle(\bar{2}21):(100)$	0 0	0 8
$\sphericalangle(\bar{2}21):(010)$	4 0	4 6

Daraus berechnen sich:

17°	$a:b:c = 1{,}09213:1:0{,}58931$	$\beta = 74°10'\ 9''$
300	$a:b:c = 1{,}08945:1:0{,}58760$	$\beta = 74\ \ 6\ \ 9$
500	$a:b:c = 1{,}08762:1:0{,}58604$	$\beta = 74\ \ 3\ \ 57$

A. Bianchi (Atti d. Soc. it. Scienze Naturali, vol. LIX [1920], S. 105—125) bestimmte an diopsidischem Augit vom Monte Cervandone in Val Devero (Ossola) von der chemischen Zusammensetzung: $SiO_2 = 34{,}32$, TiO_2 Spur, $Cr_2O_3 = 0{,}05$, $Al_2O_3 = 0{,}88$, $Fe_2O_3 = 2{,}05$, $FeO = 4{,}63$, $MnO = 0{,}11$, $CaO = 24{,}75$, $MgO = 13{,}57$, $K_2O = 0{,}33$, $Na_2O = 0{,}57$, H_2O^+ 0,12, H_2O^- 0,08 folgende Daten:

Dichte = 3,34; Farbe = grün; $a:b:c = 1{,}0936:1:0{,}5888$; $\beta = 74°4'40''$; neue Formen: $\{\bar{1}95\}$, $\{\bar{2}43\}$, $\{\bar{1}22\}$; Vizinalflächen, vielleicht Korrosions- oder Prärosionsflächen: $\{\bar{1}53\}$, $\{\bar{2}85\}$, $\{433\}$, $\{533\}$, $\{122\}$, $\{355\}$, $\{332\}$; unsichere Formen: $\{\bar{1}43\}$, $\{211\}$, $\{522\}$, $\{443\}$.

Winkeltabelle:

$(100):(110)$	*46° 26½′	$(110):(\bar{2}43)$	66° 16′	$(100):(22\bar{1})$	61° 30′
$(100):(210)$	27 40	$(110):(\bar{3}54)$	69 16½	$(010):(22\bar{1})$	47 51½
$(100):(310)$	19 22⅓	$(110):(\bar{1}11)$	78 35½	$(110):(22\bar{1})$	35 33
$(010):(120)$	25 34	$(\bar{1}11):(\bar{3}12)$	19 38½	$(310):(22\bar{1})$	47 45½
$(010):(130)$	17 34½	$(\bar{3}12):(\bar{1}10)$	81 40	$(110):(\bar{2}21)$	66 59½
$(\bar{1}00):(\bar{1}01)$	74 32	$(\bar{1}10):(021)$	65 15½	$(110):(\bar{1}22)$	36
$(110):(\bar{1}01)$	79 30	$(\bar{1}10):(\bar{2}43)$	60 25		
$(111):(\bar{1}01)$	58 57½	$(\bar{1}10):(\bar{1}11)$	58 51		
$(111):(1\bar{1}1)$	48 26⅔	$(\bar{1}10):(\bar{3}12)$	50 42		
$(111):(010)$	65 44	$(\bar{1}00):(\bar{3}12)$	61 49		
$(111):(100)$	53 56½	$(\bar{1}00):(\bar{1}11)$	76 32		
$(111):(110)$	45 18	$(010):(\bar{1}11)$	60 25½		
$(221):(110)$	29 14⅓	$(010):(\bar{1}32)$	48 33⅓		
$(221):(100)$	47 42	$(100):(\bar{1}32)$	89 58½		
$(221):(010)$	55 43	$(130):(\bar{1}32)$	50 52		
$(221):(310)$	34 42	$(111):(1\bar{3}2)$	37 20		
$(100):(021)$	*79 32⅓	$(\bar{2}21):(1\bar{3}2)$	29 41½		
$(010):(021)$	*41 26⅔	$(010):(\bar{1}95)$	43 38		
$(111):(021)$	30 57⅔	$(010):(\bar{2}43)$	51 42		
$(110):(021)$	48 2	$(100):(\bar{2}43)$	85 57		
$(110):(\bar{1}95)$	52 49½	$(\bar{1}30):(\bar{2}43)$	52 26		
$(110):(\bar{1}32)$	61 10	$(\bar{1}32):(\bar{2}43)$	5 10		

Zwillinge:

$(111):(\underline{111}) = 72°\ 0½'$
$(021):(\underline{0\bar{2}\bar{1}}) = 20\ 51$
$(021):(\underline{\bar{1}\bar{1}0}) = 65\ 12½$

N_γ/c für $\lambda = 577\,\mu\mu = 41°45'$. $2V = 59½°$. Dispersion $\varrho < v$. Geneigte Dispersion gut erkenntlich.

λ in $\mu\mu$ =	677	649	606	577	535	501	Na Licht
N_β =	1,6815	1,6840	1,6850	1,6870	1,6890	1,6915	1,6865

In der oben zitierten Arbeit von Ledoux sind der Diopsid von Ala, der Sahlit vom Krimltal, der gelbe Augit vom Vesuv und der Fassait vom Monzoni neu untersucht worden. Die berechneten Achsenverhältnisse sind bereits mitgeteilt worden. Es folgen hier noch die Winkeltabellen:

Diopsid von Ala

	Beobachtet:	Berechnet:
(110) : (100)	46° 24′	46° 24′
(110) : (010)	43 36	43 36
(111) : $(1\bar{1}1)$	48 32	48 32
(041) : (010)	23 46	23 45 28″
(001) : (010)	90 6	90 —
(001) : (100)	74 13	74 11 34
$(\bar{2}21)$: $(\bar{1}00)$	61 35	61 28 9
(310) : (100)	19 13	19 17 30
(10.3.0) : (100)	17 28	17 29 10
(510) : (100)	11 31	11 51 39

Gelber Augit vom Vesuv.

	Beobachtet:	Berechnet:
(110) : $(1\bar{1}0)$	92° 51′	—
(100) : (001)	74 9	—
(100) : $(10\bar{1})$	74 40	—
(110) : (100)	46 25 30″	46° 25′ 30″
(110) : (010)	43 34 30	43 34 30
(001) : (110)	79 12	79 8 55
(110) : $(22\bar{1})$	35 38	35 38 44
(110) : $(11\bar{1})$	59 2	58 58 42
(110) : (111)	45 22	45 26 24
(110) : [illegible]$\bar{1})$	79 20	79 29 52
(100) : (310)	19 23	19 18 27
(010) : (021)	41 20	41 32 37

Sahlit vom Krimltal.

(100) : (111)	54° 4′
(010) : (111)	65 52
(110) : (110)	92 52

Fassait vom Monzoni.

	Beobachtet:	Berechnet:
$(\bar{1}10)$: $(\bar{1}\bar{1}0)$	92° 55′	—
$(\bar{1}10)$: $(\bar{1}00)$	46 27 30″	—
$(\bar{1}10)$: $(\bar{4}10)$	31 11	31° 43′ 12″
$(\bar{1}00)$: $(\bar{3}31)$	55 29	55 18 23
$(\bar{1}10)$: $(\bar{3}31)$	24 34	24 6 43
$(\bar{1}00)$: $(02\bar{1})$	79 42	—
$(\bar{1}10)$: $(02\bar{1})$	47 54	—
$(\bar{1}10)$: $(11\bar{1})$	78 16	78 35 42
$(\bar{1}10)$: $(22\bar{1})$	80 56	80 57 48
$(22\bar{1})$: $(\bar{3}31)$	91 6	90 52 46
$(22\bar{1})$: $(2\bar{2}\bar{1})$	84 32	84 36 24
$(02\bar{1})$: $(0\bar{2}\bar{1})$	97 41	98 2 38
$(02\bar{1})$: $(22\bar{1})$	38 57	39 0 1

Im Kalkstein von Parainen, Pargas (Aarne Laitakari: Über die Petrographie und Mineralogie der Kalksteinlagerstätten von Parainen [Pargas], Diss., Helsinki 1921) gibt es mehrere Diopsidvarietäten, deren Farbe von hell wassergrau bis grün und schwarz schwankt. Der schwarze Diopsid ist gewöhnlich ein Prisma mit schmalen Pinakoidflächen und mit {111}, $\{\bar{1}11\}$, untergeordnet $\{\bar{1}01\}$, $\{\bar{2}21\}$. Ähnlich der graugrüne Diopsid.

Analyse des schwarzen Diopsides: $SiO_2 = 49{,}70$, $Al_2O_3 = 1{,}73$, $Fe_2O_3 = 4{,}76$, $FeO = 10{,}61$, $MgO = 9{,}61$, $CaO = 22{,}67$, $K_2O = 0{,}19$, $Na_2O = 0{,}43$, $TiO_2 = 0{,}43$, $H_2O = 0{,}13$. Spez. Gewicht = 3,42. (Calciteinschlüsse?) Das entspricht 86% $Ca(Mg,Fe)Si_2O_6$, 9,37% $(Ca,Mg,Fe)(Al,Fe)_2SiO_6$, 4,22% $(Na,K)_2Fe_2Si_4O_{12}$. $n_\alpha = 1{,}6923$, $n_\beta = 1{,}6994$, $n_\gamma = 1{,}7214$ für *Na*-Licht, $c/n_\gamma = 43^\circ 18'$, $2V_{Na} = 59{,}44$.

Die gleichen Werte für den grauen Diopsid lauten: $n_\alpha = 1{,}6508$, $n_\beta = 1{,}6570$, $n_\gamma = 1{,}6808$, $c/n_\gamma = 39^\circ 42'$, $2V_{Na} = 60^\circ 20'$. Spez. Gewicht = 3,265.

U. Grubenmann (Festschrift der Dozenten der Universität Zürich, 1914) teilt folgende chemische Analyse eines mit Granat, Epidot, Zoisit und Calcit vergesellschafteten Pyroxenes des Maigelstales (Gotthard) mit:

$SiO_2 = 49,73$, $TiO_2 = 0,23$, $Al_2O_3 = 2,42$, $Fe_2O_3 = 2,21$, $FeO = 10,34$, $MnO = 0,16$, $MgO = 10,31$, $CaO = 24,56$. Spez. Gewicht = 3,332. $c/n_\gamma = 39\frac{3}{4}^\circ$.

H. G. Backlund (loc. cit. bei Olivin) beschreibt Zonarbau von Augit in Basalten: c/n_γ im Kern 47,3°, in Mittelzone 48,5—53,4°, in äußerer Zone $55\frac{1}{2}^\circ$. Im Kern $2\,E_{n_\gamma} = 119^\circ$, in Mittelzone 114° 40′. Dispersion $A - \varrho < v$ stark, $B - \varrho > v$ schwächer.

Einen manganhaltigen Diopsid analysierte J. Uhlig aus dem Radautal im Harz (Centralbl. f. Min. 1914, S. 446—449): $SiO_2 = 51,92$, $TiO_2 = 0,31$, $Al_2O_3 = 2,54$, $FeO = 6,16$, $MnO = 1,08$, $MgO = 12,49$, $CaO = 24,76$. Glühverlust = 0,44. Blaßrötlich, Kern kräftiger ro Spez. Gewicht = 3,30—3,33. $n_\beta = 1,68$ etwa. Doppelbrechung hoch. $c/n_\gamma = 45^\circ$ etwa. Pleochroismus im über 0,05 mm dicken Präparat: n_α = rosa, n_β = blaßrötlich, n_γ = rötlich lila.

Diopsid von Madagaskar beschrieb H. Ungemach (Bull. soc. fr. de Minéral. **39** [1916], S. 5—38). Er stammt aus dem zuckerkörnigen Marmor von Jenikenina. Er ist faserig mit {100}, {110}, {$\bar{2}$21}, {221}, seltener {$\bar{3}$31}, (111), (231). Die Augite von Antsizabé zeigen nichts Außergewöhnliches.

Collbranit

nannte D. F. Higgins (Ec. Geology t. XIII [1918], S. 19) ein bis jetzt als Ilvait angesehenes Mineral von der Suan-Mine Hol Ko, Korea. Es soll ein eisenreicher Pyroxen der Hedenbergitgruppe sein.

In einer neueren Arbeit beschrieb E. V. Shannon (Amer. Mineralogist 1921, Vol. 6, 86—88) das Mineral als schwarze radialstrahlige Aggregate bildende Kristalle von der Zusammensetzung des Ludwigit: 0,40 % SiO_2, 32,49 Fe_2O_3, 2,32 Al_2O_3, 16,80 B_2O_3, 10,40 FeO, 1,86 CaO, 0,36 MnO, 34,54 MgO, 1,42 H_2O. Der Name Collbranit wird dadurch hinfällig.

Gewöhnliche Augite.

Augit vom Stromboli beschrieben S. Kozu und H. S. Washington (Am. Journal of Sc. vol. XLV [1918], S. 463—469).

Spez. Gewicht = 3,243 bei 19°. Für Natriumlicht: $n_\gamma = 1,719$, $n_\beta = 1,699$, $n_\alpha = 1,693$, $n_\gamma - n_\alpha = 0,026$, $n_\beta - n_\alpha = 0,006$. $2\,V = 57^\circ\,58,7'$ berechnet = 58° 20,5′ beobachtet. $c/n_\gamma = 43^\circ\,20'$ für Natriumlicht.

Analyse: $SiO_2 = 50,94$, $TiO_2 = 0,96$, $Al_2O_3 = 3,37$, $Fe_2O_3 = 2,05$, $FeO = 7,41$, $MnO = 0,10$, $MgO = 14,59$, $CaO = 20,34$, $SrO = 0,08$, $Na_2O = 0,61$, $K_2O = 0,18$, $H_2O^+ = 0,08$. Dem entspricht: $Ca(Mg, Fe)Si_2O_6 = 80,12$, $(Mg, Fe)SiO_3 = 7,48$, $(Mg, Fe)Al_2SiO_6 = 7,03$, $NaFeSi_2O_6 = 5,46$.

In dieser Arbeit finden sich auch Bestimmungen für den Diopsid von Sano, Province Kai, Japan. Sie lauten

n_α	n_β	n_γ	$n_\gamma - n_\alpha$	$2V$	c/n_γ
1,6732	1,6795	1,7006	0,0274	—	—
1,6729	1,6793	1,7005	0,0276	58° 32,5′	39°

Augite vom Vesuv und vom Ätna sind von H. S. Washington und H. E. Merwin (Am. Journ. of Sc. vol. L [1921], S. 20—30) untersucht worden.

1. Lose Kristalle vom Vesuv in Aschen. Formen: {100}, {010}, {110}, {$\bar{1}$11}, (110):(1$\bar{1}$0) im Mittel = 92° 56′, ($\bar{1}$11):($\bar{1}\bar{1}$1) im Mittel = 60°36. n_β variiert von 1,700—1,711. c/n_γ um 45°. Spez. Gewicht = 3,242, bezogen

auf Wasser bei 23°. Analyse: (Glaseinschlüsse vorhanden!) $SiO_2 = 47{,}60$, $Al_2O_3 = 6{,}01$, $Fe_2O_3 = 3{,}17$, $FeO = 4{,}59$, $MgO = 14{,}43$, $CaO = 21{,}52$, $Na_2O = 0{,}70$, $K_2O = 0{,}76$, $H_2O^+ = 0{,}08$, $TiO_2 = 1{,}52$, $MnO = 0{,}13$. Ältere Analysen zum größten Teil unrichtig.

2. Lose Kristalle aus Aschen vom Ätna. Formen: {100}, {010}, {110}, {$\bar{1}$11}. $n_\alpha =$ ca. 1,704, $n_\beta = 1{,}711$, $n_\gamma = 1{,}732$. Spez. Gewicht = 3,373. Analyse abzüglich Magnetit: $SiO_2 = 50{,}09$, $Al_2O_3 = 3{,}71$, $Fe_2O_3 = 1{,}47$, $FeO = 4{,}96$, $MgO = 14{,}01$, $CaO = 22{,}48$, $Na_2O = 0{,}73$, $K_2O = 0{,}01$, $H_2O^+ = 0{,}22$, $TiO_2 = 2{,}11$, $MnO = 0{,}21$. Dem würden entsprechen: $CaMgSi_2O_6 = 70{,}0\%$, $CaFeSi_2O_6 = 16{,}5\%$, $CaSiO_3 = 1{,}5\%$, $(Mg, Fe)Al_2SiO_6 = 7{,}0\%$, $Na(Fe, Al)Si_2O_6 = 5\%$.

Nach der b-Achse gestreckte Augite aus Eruptivgesteinen der Insel Halmahero im Archipel der Molukken beschrieb A. G. Bey (Dissertat. Zürich 1918) Pleochroismus oft deutlich.

Viele optische Angaben über Pyroxene enthält wieder das Werk von L. Duparc und M. N. Tikonowitsch (loc. cit. bei Olivin). Es seien nur die wichtigsten herausgegriffen: (Vorkomnisse im Ural).

Pyroxen der Koswite: intermediär zwischen Diopsid und Diallag, hellgrün. Optische Achsenebene = (010), n_γ/c zwischen 37° und 43°. $+2V$ variiert zwischen 56° und 59°, n_γ zwischen 1,7072 und 1,7176, n_β zwischen 1,6861 und 1,6975, n_α zwischen 1,6795 und 1,6923, $n_\gamma - n_\alpha$ zwischen 0,025 und 0,028, $n_\gamma - n_\beta$ zwischen 0,020 und 0,022, $n_\beta - n_\alpha$ zwischen 0,050 und 0,069. $\varrho > v$.

Pyroxene der gewöhnlichen Pyroxenite. Lamellare große Kristalle, häufig spaltbar nach {100} neben prismatischer Spaltbarkeit. $n_\gamma/c = 37$—41°, $2V_{Na} = 52$—56°, $n_\gamma = 1{,}7134$, $n_\beta = 1{,}6926$, $n_\alpha = 1{,}6867$. Daneben vorkommender Hypersthen mit n_α = blaßgrün, n_β = bräunlich, n_α = braunrötlich.

Pyroxen der Tilaite. Optisch +. $2V = 51°14'$ bis $53°12'$ für Na-Licht, $n_\gamma/c = 40$—45° meist 41°. n_γ zwischen 1,7123 und 1,7177, n_α zwischen 1,6869 und 1,6924. $n_\gamma - n_\beta$ gewöhnlich 0,025, $n_\beta - n_\alpha$ gewöhnlich 0,005. Der in diesen Gesteinen befindliche Hypersthen zeigt n_γ = blaßgrün, n_β = gelblich, n_α = bräunlichrosa. $2V$ um 50°. +. $n_\gamma - n_\alpha = 0{,}013$, $n_\beta - n_\alpha = 0{,}010$.

In Hypersthengabbros wurde für monokline Augite gemessen: $n_\gamma = 1{,}7198$, $n_\beta = 1{,}6991$, $n_\alpha = 1{,}6929$. In den gleichen Gesteinen findet sich negativer Hypersthen mit $2V_{Na} = 61°$, $n_\gamma = 1{,}7129$, $n_\beta = 1{,}7099$, $n_\alpha = 1{,}6979$, $\varrho > v$. Pleochroismus n_γ = sehr blaßgrün, n_β = grünlich, n_α = bräunlichrosa.

In den Gabbrodioriten finden sich Pyroxene mit $SiO_2 = 50{,}90$, $Al_2O_3 = 2{,}62$, $FeO = 10{,}07$, $CaO = 23{,}32$, $MgO = 13{,}30$, $MnO = 0{,}35$. Optische Achsenebene wie gewöhnlich (010). $n_\gamma/c = 38$—44°. Optisch + $n_\gamma = 1{,}7184$, $n_\beta = 1{,}6992$, $n_\alpha = 1{,}6927$, $2V_{Na} = 56$—58°.

Nicht sehr verschieden sind Pyroxene in den Beerbachiten. Etwas abweichenderes Verhalten weisen gewisse Pyroxene mit {100}, {010}, {110}, {$\bar{1}$11} in Mikrogabbros auf. $n_\gamma/c = 45°$, $2V$ um 60° +.

Pyroxeneinsprenglinge in Lamprophyren zeigen häufig {110}, {100}, {010}, {$\bar{1}$11}. Zwillinge nach (100). $2V_{Na} = +56$—57°. $c/n_\gamma = 43$—45°.

Titanaugite.

Über den Sanduhrbau der Titanaugite liegen von H. Michel (loc. cit bei Olivin) sehr wertvolle Beobachtungen vor. Die Anwachspyramiden nach der

Prismenfläche (Tm) sind erheblich dunkler als die nach den Pyramidenflächen s (Ts). Dem entsprechen Unterschiede optischer Art z. B.

in Ts	$2V = 59°$	$c/n_\gamma = 52\frac{3}{4}°$
in Tm	$2V = 57°$	$c/n_\gamma = 56°$

Andere Pyroxene mit lichtviolettem Kern F, Tm von braunvioletter Farbe und Ts von grauvioletter Farbe zeigten

	$2V$	c/n_γ
F	52°	$42\frac{1}{4}°$
Ts	43°	47°
Tm	42°	$52\frac{1}{2}°$ usw.

Aus Theralith von Umptek (Halbinsel Kola) beschrieb Th. Brenner (Bull. Com. Géolog. de Finlande Nr. 52, Helsingfors März 1920) Titanaugit. Teilanalyse: $SiO_2 = 44{,}72$, $Al_2O_3 = 11{,}73$, $Fe_2O_3 = 2{,}84$, $FeO = 8{,}91$, $TiO_2 = 2{,}87$, $CaO = 17{,}00$, $MgO = 5{,}40$, Rest 6,53. Der Augit ist tafelförmig nach (100). Im Schliff Farbe hellgrau, schwach violett-gelb. Einschlüsse von Nadeln ‖ ($\bar{9}01$) und (103). c/n_γ = ungefähr 40°, für Rot bis 3° mehr als für Violett.

Alkaliaugite: Omphacit.

Den Omphacit der Eklogite Frankreichs untersuchte J. Brière (Bull. Soc. fr. d. Minéral. t. XLIII [1920], S. 72—222). Er ist blaßgraugrün, intensiv grün oder bläulich grün, in dünnen Lamellen farblos oder blaßwassergrün. Die optischen Eigenschaften stimmen ziemlich mit Diopsid überein. $n_\gamma/c = 36°$, $2E > 140°$, Optisch +, n_β etwa 1,67. Wenn Pleochroismus, so folgender: n_γ = farblos, n_β = grünblau mit Stich ins Gelbe, n_α = wassergrünblau. Oft dann zugleich schwächere Doppelbrechung und größere Dispersion.

Für Omphacit von Fay, von der Dichte 3,31, wurde erhalten: $SiO_2 = 54{,}88$, $Al_2O_3 = 10{,}44$, $Fe_2O_3 = 5{,}80$, $FeO = 3{,}31$, $MgO = 6{,}41$, $CaO = 12{,}94$, $Na_2O = 5{,}31$, $K_2O = 0{,}34$, $TiO_2 = 0{,}39$, P_2O_5 = Spur, Glühverlust = 0,23. Es ist ein Jadeitaugit. Dem entspricht 23% SiO_3Ca, 5% SiO_3Fe, 14% SiO_3Mg, 36% $(SiO_3)_4Al_2(Na, K)_2$, 1,84% $(SiO_3)_4(Al, Fe)_2Fe$, 10,45% $(SiO_3)_4(Al, Fe)_2Ca$, 6,80% $(SiO_3)_4(Al, Fe)_2Mg$, 0,26% $SiO_6(Al, Fe)_2Fe$, 0,77% $SiO_6(Al, Fe)_2Ca$, 0,47% $SiO_6(Al, Fe)_2Mg$.

Eine Serie von Augiten mit zunehmendem Ti-Gehalt von Proterobas bis Camptonit der Lausitz beschrieb P. J. Beger (Ber. Math.-phys. Kl., Kgl. Sächs. Ges. d. Wiss., Leipzig Bd. LXV, [1913—15], S. 352—386).

Die titanreichsten zeigten n_α = honiggelb, n_β = violett, n_γ = tief violett mit Stich ins Braune. Die Bisektricendispersion war ungewöhnlich stark. Auslöschungsschiefe auf (010):

λ =	680 $\mu\mu$	587 $\mu\mu$	501,7 $\mu\mu$	471,8 $\mu\mu$
	44,3	42,8	40,9	39,9

Achsenwinkel groß. Mit zunehmendem Ti-Gehalt nimmt Zonarstruktur und Sanduhrbau zu.

Aegirin-Augite.

Braunroten-goldgelben Akmitaugit metamorphen Ursprungs aus den Tuffen der Campania beschrieb F. Zambonini (Memorie per servire alla descrizione della carta geol. d'Italia vol. VII (2) Roma [1919]).

Spez. Gewicht = 3,26. Analyse: $SiO_2 = 49,69$, $TiO_2 = 0,14$, $Al_2O_3 = 3,31$, $Fe_2O_3 = 6,30$, $FeO = 0,71$, $MnO = 1,13$, $MgO = 14,57$, $CaO = 20,26$, $Na_2O = 2,15$, $K_2O = 0,68$, Glühverlust = 1,22. Mit HCl behandelt, Entfärbung ohne Zerstörung des Kristallgebäudes. Vielleicht ein Teil des Fe in besonderem Zustand. Beobachtete Formen: {100}, {010}, {110}, {111}, {$\bar{1}$11}, {$\bar{2}$21}. Langprismatisch bis gedrungen. Mittelwerte aus Winkelmessungen:

(100) : (110)	= 46° 26′	(111) : ($\bar{1}\bar{1}$1)	= 49° 12′
(110) : (1$\bar{1}$0)	= 92 54	(010) : ($\bar{1}$11)	= 60 18
(010) : (110)	= 43 32	($\bar{1}$11) : ($\bar{1}\bar{1}$1)	= 59 20
(100) : (111)	= 53 40	(110) : (111)	= 45 21
($\bar{1}$00) : (111)	= 76 45	(110) : ($\bar{1}$11)	= 59 1
(010) : (111)	= 65 38	($\bar{1}$10) : ($\bar{2}$21)	= 35 39

In Zone [001] fast die gleichen Werte wie Diopsid und Aegirin, in den anderen Zonen dazwischengelegene, doch handelt es sich nur um Mittelwerte schwankender Einzelmessungen.

Pleochroismus schwach $n_\gamma/c = 52°$ im stumpfen Winkel β. Auf (110) Auslöschungsschiefe 40°. Bisektricendispersion erkenntlich. n_γ/c für rot $> n_\gamma/c$ für grün. $\varrho < v$. Pulver kaffeebraun.

H. S. Washington (Quart. Journ. Geolog. Soc. vol. LXX [1914], S. 294—302) beschrieb den Augit des Rockallites (Hebriden).

Grasgrüner Aegirin mit $n_\alpha/c = 3—5°$ und n_α = grasgrün, n_β = blaß olivgrün, n_γ = gelbgrau. n_α um 1,765, $n_\gamma > 1,80 < 1,82$. Dieser meist als Kern von gelbbraunem Akmit mit n_α = braun, n_β = gelbbraun, n_γ = bräunlichgelb. Optisch sonst ähnlich dem Aegirin. Aus der Gesteinsanalyse berechnen sich für beide zusammen: $SiO_2 = 50,63$, $TiO_2 = 0,77$, $ZrO_2 = 2,67$, $Ce_2O_3 = 0,84$. $Fe_2O_3 = 29,92$, $FeO = 1,64$, $MnO = 0,28$, $MgO = 0,25$, $CaO = 1,41$, $_2O = 11,59$.

Kali-Aegirin.

Hydrothermal dargestellt von P. Niggli (loc. cit. H. 1 von S. 341). Sehr dünne lange Prismen und Nädelchen mit spitzen Terminalflächen; Länge etwa = 0,38 mm, Breite 0,06 mm, Dicke 0,003 mm. $n_\beta > 1,800$, $n_\alpha < 1,800$. n_α spitze Bisektrix in Längsrichtung auf Breitseite. Achsenwinkel ziemlich groß. Die Farbe leicht gelbgrün mit Abs. $n_\alpha > n_\beta$. Auslöschungsschiefe auf (010) kann nicht größer als 1—2° sein. Doppelbrechung ziemlich hoch, 2—3. Ordnung. Gemessene Kantenwinkel: 51° = Terminalfläche zu Basis (Außenwinkel); etwa 100° = zwei andere stumpfere Terminalflächen unter sich (Innenwinkel). Enthält nur K_2O, Fe_2O_3, SiO_2.

Jadeit-Aegirin.

Begleiter des Krokydolits und Blauquarzes; auf Quarz in körnigem Dolomit oder im Talk und in mit Limonit erfüllten Hohlräumen bei Golling. R. Doht, C. Hlawatsch (Verh. geol. R.-A. Wien [1913], S. 79—95), Dichte > 3,3. Habitus: In äußerst feinen Nädelchen mit {010}, {100}, {110}, {130}, {170}, ferner {$\bar{1}$11} oder {011}.

Winkeltabelle:

	φ	ϱ
010	0° 15′	90
100	90 12	90
110	43 25	90
130	16 36	90
170	7 42	90
?810	81 59	90
$\bar{1}11$	— 25 06	33?
011	+ 25 06	33?

Doppelbrechung hoch, für (010) = 0,04. Dispersion $\varrho > v$. Optisch +. Fast farblos, für Schwingungen $\perp c$ in dickeren Schnitten grün, oft mit Stich ins Bläuliche. $n_\alpha/c = 4—6°$, $n_\alpha = 1,735$. Chemische Analyse: $SiO_2 = 52,61$, $Al_2O_3 = 8,51$, $Fe_2O_3 = 22,22$, $FeO = 1,47$, MnO = Spur, $MgO = 0,08$, $CaO = 1,38$, $Na_2O = 13,60$, $K_2O = 0,46$, $H_2O = 0,37$. Vielleicht inklusive etwas Hämatit.

Vanadinführende Aegirine.

(E. S. Larsen, W. F. Hunt, Am. Journ. of Sc. vol. XXXVI [1913], S. 289). Aegirin und Aegirinaugit von Raincy Creek, nordöstlich Libby (Montana), sind V-führend.

	n_γ	n_β	n_α	$n_\gamma-n_\alpha$	$2V$	n_α/c
Aegirin	1,782	1,770	1,745	0,034	69°	1,4°
	blaßgelb	hellbraun	dunkelbraun			
Aegirinaugit	1,747	grünlichgelb	1,720	0,027	—	24°
	blaßgelb		hellgrün			

Analyse des V-Aegirins mit Dichte = 3,55, Härte = 6—6½: $SiO_2 = 51,91$, $TiO_2 = 0,91$, $Fe_2O_3 = 21,79$, $V_2O_3 = 3,98$, $Al_2O_3 = 0,38$, $CaO = 5,53$, $MgO = 3,08$, $FeO = 1,48$, $MnO = 0,58$, $Na_2O = 10,46$, $K_2O = 0,22$, $H_2O^- = 0,06$, $S = 0,13$, CO_2 = Spur, Total = 100,51.

Analyse des V-Aegirin-Augites mit Dichte = 3,42 : $SiO_2 = 53,32$, $TiO_2 = 0,38$, $Fe_2O_3 = 12,38$, $V_2O_3 = 2,86$, $Al_2O_3 = 1,40$, $CaO = 12,18$, $MgO = 7,01$, $FeO = 3,70$, $MnO = 0,45$, $Na_2O = 6,26$, $K_2O = 0,26$, Cr_2O_3 = Spur, $H_2O^- = 0,07$, $H_2O^+ = 0,13$, Total = 100,40. Der Aegirin zeigt auch die seltene Form {130}.

Aegirin-Hedenbergit.

(A. Lacroix, Compt. Rend. Paris [1916], **163**, S. 726—731). Im endomorphen Kontakt von Riebeckitgranit an Lias im nordöstlichen Madagaskar (Gegend des Flusses Ampasibitika) wird Riebeckit durch Aegirin-Hedenbergit ersetzt. Statt der bläulichschwarzen Farbe des Riebeckits tritt grasgrüne Farbe auf (Augitspaltbarkeit).

Analyse (Pisani): $SiO_2 = 42,15$, $Al_2O_3 = 0,55$, $Fe_2O_3 = 17,40$, FeO 17,80, $MnO = 0,50$, $MgO = 1,10$, $CaO = 14,10$, $Na_2O = 3,35$, $K_2O = 0,55$, $TiO_2 = 0,41$, F = nicht best., Glühverlust = 1,90, Total = 99,81. Spez. Gewicht — 3,502.

Die Zusammensetzung entspricht etwa:

$$15\,[SiO_3]_2\,(Ca, Fe, Mg)_2.\quad 6\,[SiO_3]_2\,Fe_2Na.\quad 4\,SiO_6Fe_2(Ca, Na_2).$$

Zum Vergleich sei die von Raoult ausgeführte Analyse des Riebeckites gegegeben, aus dem dieser Aegirin-Hedenbergit hervorgegangen ist: SiO_2 = 48,40, Al_2O_3 = 3,60, Fe_2O_3 = 14,70, FeO = 18,39, MnO = 0,18, MgO = 0,43, CaO = 2,00, Na_2O = 7,56, K_2O = 1,96, TiO_2 = 0,78, F = 1,35, H_2O^- = 0,05, H_2O^+ = 0,76, Total = 100,08.

Gewöhnlicher Aegirin.

Neue Analyse eines Aegirins von Brevik durch S. Hillebrand (Tsch. Min. petr. Mitt. XXXII [1914], S. 247—264), SiO_2 = 51,08, TiO_2 = 0,66, Al_2O_3 = 0,80, Fe_2O_3 = 29,30, FeO = 2,29, MnO = 1,11, CaO = 2,54, Na_2O 11,50, H_2O = 1,04, Total = 100,32. Spez. Gewicht = 3,558. Etwa 0,01% Einschlüsse von Titaneisenerz.

Daraus berechnet 84% Si_2O_6NaFe, 7,3% Si_2O_6FeCa, 3,5% Si_2O_6NaAl, 4% Si_2O_6MnCa, 1,2% Ti_2O_6NaFe.

Spodumen $LiAl[Si_2O_4SiO_2]$.

Spodumen von Pala zeigt nach Th. Liebisch und Rubens (Sitzb. preuß. Akad. Wiss. [1919], XLVIII, 2, S. 876—900) im Ultraroten folgende Reflexionsmaxima. Schwingungen ⊥ Vertikalrichtung bei 35 μ und ? 100 μ, ‖ Vertikalrichtung bei 44 μ und 110 μ. Die Dielektrizitätskonstanten für (100) sind respektive 9,1 und 10,5 für λ = 300 μ.

Spodumen der Granitpegmatite von Tammela (Bull. de la Com. Géol. de Finlande Nr. 35, Helsingfors [1913] von Eero Mäkinen) zeigt folgende Eigenschaften: Spez. Gewicht 3,186. $c : n_\gamma = 23° 43'$, $2V = 67° 40'$, $n_\beta = 1{,}6748$. Chemische Zusammensetzung: SiO_2 = 64,81, Al_2O_3 = 27,01, Fe_2O_3 = 0,25, FeO = 0,42, CaO = 0,43, MnO = Spur, MgO = 0,44, K_2O = Spur, Na_2O = 0,44, Li_2O = 6,25, H_2O = 0,41.

Untersuchungen über Schmelz- und Umwandlungserscheinungen am Spodumen veröffentlichte F. Meißner (Z. f. anorg. Chemie **110** [1920], S. 187—195). Von Balló und Dittler (ebenda **76** [1912], S. 48) stammen die Angaben:

	Dichte	n
α-Spodumen geht bei 1000° über in	3,1676	1,665
β-Spodumen (Schmelzpunkt = 1380°)	2,410	1,527
γ-Spodumen erstarrt bei 1290°	2,3136	1,524
Glas	2,362	1,519

α-Spodumen ist das Mineral. Auch die neuen Versuche zeigten, daß die Umwandlung α — β irreversibel ist. Sie kann schon oberhalb 850° stattfinden. α-Spodumen scheint also unter gewöhnlichem Druck instabil zu sein. Hingegen ist die Möglichkeit vorhanden, daß β- und γ-Spodumen einander gleich sind.

Trikline Augite. Rhönit.

Rhönitbasalte (mit Nephelin) fand H. Michel (loc. cit. bei Titanaugit) in der Erzgebirgsbruchzone. Der Rhönit tritt oft einsprenglingsartig auf. Pleochroismus: hellschmutzig gelbgrün, dunkelbraungrün, rotbraunschwarz, Zwillingsbildung nach (010) häufig, daneben noch ein zweites Zwillingsgesetz. 7—12° Auslöschungsschiefe in Schnitten ⊥ (010); 39—40° in Schnitten ‖ (010). Alle Eigenschaften übereinstimmend mit den von Soellner gegebenen.

Sobralit.

So wurde ein dem Eisenrhodonit und Pyroxenmangit verwandter trikliner Augit von Södermanland, Schweden, genannt (J. Palmgren, Bull. Geol. Inst. Univ. Upsala **14** [1917], S. 109—128).

Dichte = 3,50. Chemische Zusammensetzung: $SiO_2 = 47,92$, $Al_2O_3 = 0,16$, $Fe_2O_3 = 0,46$, $FeO = 13,78$, $MnO = 27,96$, $MgO = 3,58$, $CaO = 6,20$, $H_2O = 0,28$, Total = 100,34. Es stehen molar $SiO_2 : MnO : FeO : MgO : CaO$ etwa wie 8 : 4 : 2 : 1 : 1. Farbe braun, im Dünnschliff farblos. Spaltbar nach 2 Prismenflächen (triklin = Pinakoide), und weniger deutlich nach einem anderen Pinakoid der c-Zone. Zweiachsig +. Ebene der optischen Achsen nahezu ⊥ zu der einfachen schlechteren Spaltfläche.

$$n_\gamma/c = 48^\circ 00', \quad n_\beta/c = 55^\circ 06', \quad n_\alpha/c = 62^\circ 12'.$$

Babingtonit.

Babingtonit von Arendal wurde von S. Hillebrand (loc. cit. bei gew. Aegirin) neu analysiert.

$Si_2O = 52,57$, $Fe_2O_3 = 15,03$, $FeO = 6,61$, $MnO = 6,62$, $CaO = 19,85$, Total = 100,68. Spez. Gewicht bei 19° = 3,351. Spuren von Mg, K, Na, Li. Al, Ti, P abwesend.

Daraus glaubt S. Hillebrand schließen zu dürfen, daß Babingtonit ein Doppelsalz von $2Si_3O_8Ca_2$ und $Si_2O_8Fe_2Fe$ sei, gewöhnlich von einer geringen Menge des ersten Silikates begleitet. Im speziellen wäre der Babingtonit von Arendal zusammengesetzt aus 53% $Si_3O_8Ca_2$, 15% $Si_3O_8Mn_2$, 32% $Si_2O_8Fe_2Fe$. Siehe auch F. Zambonini diese Zeitschrift Bd. 55 (1915), S. 154.

Babingtonit von Passaic County, New Jersey, studierte C. N. Fenner (Journal Wash. Acad. vol. IV, 1914, S. 552—558, ebenda S. 598—605). Er kommt mit Quarz und Albit in Hohlräumen (Mandeln) des Watchung Basaltes vor. Das Mineral schmilzt vor dem Lötrohr zu einem schwarzen, etwas magnetischen Korn. Gute Spaltbarkeit parallel (001) nach der Dauberschen Aufstellung. Spaltbarkeit in Prismenzone von faserigem Charakter. Vertikalstreifung. Spez. Gewicht 3,398 bei 21°. Härte 6. Farbe grün- oder braunschwarz. ∢ (010) $(2\bar{1}0)$ im Mittel 64° 18′, ∢ (110) $(2\bar{1}0)$ nahezu 90°. $n_\gamma = 1,74$, $n_\gamma - n_\alpha = 0,032$. Optisch +. $2V$ groß. Dispersion stark. Pleochroismus n_α = dunkelblaugrün, n_β = weinrot, n_γ = blaßbraun. Auslöschung = 43° mit Basalspaltbarkeit (Aufstellung von Dauber). Ätzfiguren sind abgebildet.

Ein babingtonitähnliches Silikat stellten P. Niggli und M. Schlaepfer (loc. cit. H 2—3, S. 341) hydrothermal dar.

Nadelförmige pleochroitische Kristalle von durchweg schiefer Auslöschung (Winkel von 22°—45°). Doppelbrechung, wenn maximalste Auslöschungsschiefe, geringer als in anderen Lagen. n_α = grün, n_γ = bräunlich.

n zwischen 1,715 und 1,76. In kochender Salzsäure unlöslich. Kann nur Si, Fe, Ca, O eventuell H_2O enthalten. Andere eventuell Al-haltige Kristalle mit Pleochroismus bläulichgrün, gelblichgrau, schmutzigbraungrün. Parallel Längsrichtung Spaltrisse.

5. Hornblendegruppe s. l.

Synthetische Produkte.

Bei raschem Abkühlen von Schmelzen, die Klinoenstatit auskristallisieren lassen, erhält man oft $MgSiO_3$ in Amphibolform metastabil.

1. Monoklin, polysynthetisch verzwillingt. $c/n_\gamma = 11^\circ$ oder auch nur 4°—8°. $n_\beta = 1{,}585$.

2. Rhombisch. Feine Fasern, deutliche Amphibolspaltbarkeit. Härte = 6. Hellblaßbraun. $n_\alpha = 1{,}578$, $n_\beta = 1{,}585$, $n_\gamma = 1{,}591$. n_γ = braun, n_β = heller braun. Spez. Gewicht bei $25^\circ = 2{,}857$. (E. T. Allen, Fr. E. Wright, J. K. Clement, Am. Journ. of Sci. 1906.)

Neuerdings erhielt nun in gleicher Weise N. L. Bowen etwa statt Enstatitaugit einen wohl *Ca*-haltigen Amphibol mit $n_\gamma = 1{,}638$, $n_\alpha = 1{,}620$. Optisch +. $2V$ um 45°. (Z. f. anorg. Chemie 90 [1914], S. 4.)

Die mittleren Atomwärmen für das amphibolartige $MgSiO_3$ sind nach W. P. White (loc. cit. bei $CaSiO_3$) folgende:

0°—100°	0°—300°	0°—500°	0°—700°	0°—900°	0°—1100°
4,090	4,624	4,952	5,182	5,354	5,496

Anthophyllit (rhombische Hornblende).

Die Änderung des Prismenwinkels von Anthophyllit der Küste Labrador untersuchte R. Grossmann (Diss. Leipzig 1917, siehe loc. cit. bei Hypersthen). ∢ $(110)(1\bar{1}0)$ wird als innerer Winkel größer. Von 20°—500° Winkeländerung = $2'25''$ bzw. $2'7''$.

A. Marchet (loc. cit. bei Olivin) beschrieb Anthophyllit eines Anthophyllit-Amphibols im Kremstal. Er ist oft mit c parallel mit monoklinem Amphibol verwachsen. Optischer Charakter +. Achsenwinkel groß. Dispersion schwach $\varrho < v$ um n_γ. $n_\gamma \parallel c$. $n_\gamma - n_\alpha = 0{,}017$. Pleochroismus bei einer Dicke von 0,023 mm. $n_\alpha = 7$ gelb v, $n_\beta = 31$ neutralgrau r, $n_\gamma = 38$ blaugrüngrau q. Absorption $n_\gamma \geqq n_\beta > n_\alpha$.

In der Orijärvi Region Finnlands tritt Anthophyllit und Cummingtonit in mehreren metamorphen Gesteinen auf. P. Eskola (Bull. Comm. Géol. de Finlande No. 44, Helsingfors 1915, siehe auch ebenda No. 40, 1914) gibt folgende Analysen.

	Cummingtonit aus Cummingtonitamphibolit	Anthophyllit aus Anth.-Cordierithornfels	Anthophyllit aus Anth.-Cordierithornfels
SiO_2	53,04	48,00	50,10
Al_2O_3	6,43	7,63	7,35
Fe_2O_3	1,24	1,11	0,00
FeO	15,47	26,11	22,86
MnO	0,26	0,18	0,25
MgO	18,46	12,66	16,64
CaO	3,08	0,64	0,60
Na_2O	nicht best.	1,21	0,54
K_2O	nicht best.	0,24	0,00
TiO_2	0,42	1,00	0,73
V_2O_5	—	—	0,09
H_2O	nicht best.	1,09	1,15
	98,40	99,87	100,31

Der **Cummingtonit** ist optisch positiv mit (010) als Achsenebene. $c/n_\gamma = 20^\circ$. $n_\gamma - n_\alpha$ = ungefähr 0,026. $n_\beta = 1{,}642$. Farblos. Zum Teil ist Cummingtonit aus gewöhnlicher Hornblende wohl sekundär entstanden.

Der Anthophyllit mit $SiO_2 = 48,00$ ist dunkler als der mit 50,10% Kieselsäure. $n_\alpha = a$, $n_\beta = b$, $n_\gamma = c$. Optisch positiv, rhombisch. Der Achsenwinkel vermutlich zwischen 70° und 80°.

$n_\beta = 1,653$, $n_\gamma = 1,776$ für den blassen Anthophyllit, Dichte = 3,17,
$n_\beta = 1,662$, $n_\gamma = 1,767$ für den dunklen Anthophyllit, Dichte = 3,22.

Der erstere ist im Dünnschliff farblos, der letztere zeigt einen schwachen Pleochroismus mit n_α = blaßbräunlich, n_γ = dunkel graubraun. Der Winkel $(110):(1\bar{1}0)$ wurde zu 55°10′ gemessen.

In einzelnen Gesteinen findet sich mit Anthophyllit homoaxial verwachsen eine monokline Hornblende mit folgender Partialanalyse: $FeO = 21,47\%$, $MgO = 17,85$, $CaO = 0,54$, $Na_2O = 0,27$. $c/n_\gamma = 17,5°$. $n_\beta = b$. Optisch + mit $2V$ vermutlich zwischen 80° und 85°. $n_\alpha = 1,641$, $n_\gamma = 1,668$. Im Dünnschliff fast farblos.

In Skarnen und Talkschiefern tritt **Tremolit** auf. Chemische Zusammensetzung nach Michaelson: $SiO_2 = 55,01$, $Al_2O_3 = 1,69$, $Fe_2O_3 = 0,56$, $FeO = 3,46$, $MnO = 0,51$, $MgO = 23,85$, $CaO = 13,60$, $K_2O = 0,38$, $Na_2O = 0,48$, Glühverlust = 1,02, Total = 100,56. Spez. Gewicht = 3,03.

Die Analyse bezieht sich auf eine dunkelgrüne Varietät. Meist ist auch hier der Tremolit blaß oder etwas bräunlichgrün gefärbt. Die Brechungsindizes einer blaßgrauen Hornblende dieser Art wurden bestimmt zu $n_\alpha = 1,601$, $n_\gamma = 1,625$. c/n_γ bei gewöhnlicher Orientierung = 18°. Optisch negativ, doch mit einem Achsenwinkel von fast 90°.

J. Palmgren (Bull. Geol. Inst. Univ. Upsala, 1917, XIV, S. 133) beschrieb einen **Eisenanthophyllit** mit 42,34% FeO aus dem Eulysit bei Tunaberg in Schweden.

Hornblenden im Allgemeinen.

An vesuvischer Hornblende stellt R. Grossmann (loc. cit. bei Enstatit) folgende Winkeländerungen beim Erhitzen fest. (Normalenwinkel)

für	$(110):(1\bar{1}0)$	von 18°—418° = — 0′ 47″,	von 18°—647° = — 1′ 19″
»	$(010):(110)$	» 17 —416 = + 0 44	
»	$(\bar{1}01):(011)$	» 18 —413 = — 3 4	» 18 —538 = — 3 56
»	$(011):(110)$	» 18 —413 = — 3 17	» 18 —538 = — 4 15
»	$(011):(0\bar{1}1)$	» 18 —416 = — 2 57	» 18 —518 = — 3 39

Aus dem Achsenverhältnis bei 18° von $0,55108 : 1 : 0,29377$, $\beta = 73°58'12''$ wird für 500° $0,55099 : 1 : 0,29331$, $\beta = 73°52'38''$.

Aus der Gesteinszusammensetzung (Hornblendit) berechnete H. S. Washington (Am. Journ. of Sc. vol. XXXVIII [1914], S. 79—90) die Zusammensetzung einer Hornblende von Bahia, Brasilien. Die Zahlen sind: $SiO_2 = 48,62$, $TiO_2 = 0,80$, $Al_2O_3 = 10,19$, $Fe_2O_3 = 1,35$, Cr_2O_3 keines, $FeO = 5,89$, $MnO = 2,06$, NiO keines, $MgO = 16,66$, $CaO = 11,78$, $Na_2O = 2,43$, $K_2O = 0,22$. Farbe olivgrün mit n_α = leicht grünlichgelb, n_β = olivgrün, n_γ = oliv- bis leicht bläulichgrün. n_γ/c um 11°. Umschmelzungsversuche wurden ausgeführt.

Genaue Untersuchungen über gesteinsbildende Hornblenden aus dem Odenwald liegen von Siegfried Reinheimer (Der Diorit vom Buch bei Lindenfels im Odenwald mit einem Anhang über einige mikroskopische Methoden. Diss. Heidelberg 1920) vor.

Der Diorit enthält zweierlei Amphibole:

1. Farbiger, grüner Amphibol. $n_\gamma/c = 13^\circ 45'$. n_α = hellgelb, n_β = grün ins bräunliche, n_γ = olivgrün. $n_\alpha = 1{,}6665$, $n_\beta = 1{,}6771$, $n_\gamma = 1{,}6815$. $2V_\alpha = 65^\circ 38'$. $v < \varrho$.

2. Heller, fast farbloser Amphibol, oft in Parallelverwachsung mit dem ersteren. $n_\gamma/c = 18^\circ$. $2V_\gamma = 82^\circ 30'$. n_β um 1,7.

Fast immer ist das helle Mineral in der Mitte, doch finden sich darin auch farbige Kerne.

Aus einem Dioritpegmatit wurde die grüne Hornblende isoliert. Nach der Häufungsmethode ergibt sich für den Spaltwinkel $55^\circ 33' \pm 15'$. Neben der ausgezeichneten Spaltbarkeit nach $\{110\}$ gelegentlich Andeutung für Spaltbarkeit nach $\{100\}$ und $\{010\}$. Spez. Gewicht = $3{,}234 \pm 0{,}021$. $n_\gamma/c = 16^\circ 28' \pm 8'$. n_α = hellgelb, n_β = grün ins bräunliche, n_γ = grün ins bläuliche. $n_\beta = 1{,}6734$. $V_\alpha = 36^\circ 3'$. $n_\gamma - n_\beta = 0{,}0076$, $n_\beta - n_\alpha = 0{,}0141$, $n_\gamma - n_\alpha = 0{,}0217$. n_α für *Na*-Licht = 1,6591. $n_\gamma = 1{,}6808$.

Im Biotit-Amphibol-Beerbachit findet sich eine Hornblende mit n_α = hellgrünlichgelb, n_β = grün ins Bräunliche, n_γ = olivgrün. Optisch negativ. $v < \varrho$. $2V_{Na} = 72^\circ 18'$. $n_\alpha = 1{,}659$, $n_\beta = 1{,}675$, $n_\gamma = 1{,}6825$, $n_\gamma - n_\alpha = 0{,}0235$, $n_\beta - n_\alpha = 0{,}0160$.

In malchitischen Gesteinen war grüne Hornblende mit n_α = hellgelblichgrün, n_β = grün ins Bräunliche, n_γ = olivgrün erkenntlich. $n_\beta = b$, $n_\gamma/c = 14^\circ$. Optisch negativ. $v < \varrho$. $2V_{Na} = 71^\circ 30'$. $n_\alpha = 1{,}6585$, $n_\beta = 1{,}6780$, $n_\gamma = 1{,}6855$, $n_\gamma - n_\alpha = 0{,}0270$, $n_\beta - n_\alpha = 0{,}0195$.

In einem Gabbro-Aplit besaß die grüne Hornblende n_α = hellgelblich, n_β = grün ins Bräunliche, n_γ = olivgrün. $b = n_\beta$, $n_\gamma/c = 16\frac{1}{2}^\circ$. Optisch negativ. $2V = 71^\circ 30'$. $n_\gamma - n_\alpha = 0{,}0245$, $n_\beta - n_\alpha = 0{,}0175$ approximativ. Auch in diesen Gesteinen ist gleichzeitig vorkommender heller Amphibol optisch + mit n_γ/c um 18°, $n_\gamma - n_\alpha$ um $0{,}033^\circ$ und $n_\beta - n_\alpha$ um $0{,}010^\circ$.

A. Marchet. (Der Gabbro-Amphibolitzug von Rehberg im niederösterreichischen Waldviertel, Sitzber. Akad. Wiss. Wien, Math.-nat. Kl. I 128 [1919]) beschreibt ebenfalls genauer mehrere Amphibole aus Amphiboliten.

Aus Diopsid hervorgegangener Uralit hat $c/n_\gamma = 13\frac{1}{2}^\circ$, $n_\beta = b$, $n_\gamma - n_\alpha$ im Kern 0,027, am Rand 0,025. $2V_\alpha = 70^\circ$.

Dispersion: Achse *A* im Kern $\varrho > v$ um n_α (schwach), in der Hülle $\varrho > v$ ziemlich stark. Achse *B* schwach $\varrho > v$ um n_α.

Pleochroismus:

	Kern	Hülle
n_α =	36 gelbgrüngrau *v*	36 gelbgrüngrau *u*
n_β =	37 grüngrau *t*	37 grüngrau *v*
n_γ =	38 blaugrüngrau *v*	38 blaugrüngrau *p*

Andere Amphibole des Gabbro-Amphibolites zeigten folgende Eigenschaften:

	Dichte	n_α	n_β	n_γ	c/n_γ	$2V_\alpha$
1.	3,15	36 gelbgrüngrau *u*	37 grüngrau *v*	38 blaugrüngrau *v*	$15-15\frac{1}{2}^\circ$	85°
2.	3,185	36 gelbgrüngrau *t*	37 grüngrau *q*	38 blaugrüngrau *o*	18°	$70-80^\circ$

Für 1 war $n_\gamma - n_\alpha = 0{,}027$, für 2 war $n_\gamma - n_\alpha = 0{,}023$.

Ein ebenplattiger Amphibolit besteht in der Hauptsache aus Amphibol folgender Art. $n_\gamma/c = 14{,}5^\circ$, $n_\beta = b$, $n_\gamma - n_\alpha = 0{,}023$. Optisch negativ. $2V$ sehr groß. n_α = 31 neutralgrau *t*, n_β = 37 grüngrau *r*, n_γ = 38 blaugrün-

grau q. $\varrho > v$ um n_α für A und B. Auch kräftiger gefärbte Amphibole sind noch negativ. Ähnlich sind Amphibole in epidot- und granatführenden Amphiboliten mit dem spez. Gewicht 3,19 und 3,21.

(Fortsetzung folgt.)

Berichtigungen zur Arbeit »V. Zsivny: Chemische Analyse des Pickeringits von Opálbánya«, Bd. 55, S. 629—631.

Seite 629, 5. Zeile von unten: Oxalat, statt Oxalat-,
» 630, 1. » : Thiel-, statt Thiel,
» 630, 2. » : Eisen statt Elsen.
» 630, 9. » : Molekülverhältnis statt Molekulverhältnis.
» 630, in den Analysen-Resultaten:

	(I.	II.	Mittelwert.)
MnO	—	Spuren	Spuren
statt MnO			Spuren

» 630, 3. Zeile von unten: Opálbánya statt Opálbânya.
» 630, 3. » » » Vörösvágás-er statt Vörösvágáser.
» 630, 2. » » » »Keramohalit« statt Pickeringit.
» 630, in Fußnote 4): und FeO statt (und FeO).
» 631, 1. Zeile: Libánkagrate statt Libankagrate.
» 631, 5.—7. Zeile soll es heißen: Genannte Stollen sind[4]) in Hypersthenandesit, dessen Tuffe und Agglomerate getrieben, die das dortige Muttergestein des Edlen-Opals bilden.

[Als Fußnote ist zu setzen:]

4) Nach Prof. Schafarziks mündlicher Mitteilung.

» 631, 9. Zeile: Hypersthenandesit statt Hyperstenandesit.
» 631, 10.—14. Zeile soll es heißen: Das Zweifach-Schwefeleisen kommt als Pyrit in kleinen Kristallen im Hypersthenandesit eingesprengt vor, findet sich aber meistens als sehr kleine Markasit-Körnchen und -Wülste teils[4]) im Hypersthenandesit in der nächsten Umgebung der Opalausscheidungen, teils in den untersten Teilen der Hohlräume ausfüllenden Opalmassen mit Opalsubstanz umgeben.
» 631, Fußnote 2): Seite 379 und 383 statt Seite 379.

XXII. Die kristallographischen und optischen Konstanten des Anorthits vom Vesuv.

Von

J. Kratzert in Heidelberg.

(Mit 10 Textfiguren und einer Tabelle.)

Inhalt.

Literaturverzeichnis.

1. Beckenkamp, J. Über die Ausdehnung monosymmetrischer und asymmetrischer Kristalle durch die Wärme. Zeitschr. f. Kristallogr. **5**, 1881, 436—466.
2. Borgström, L. und Goldschmidt, V. Kristallberechnung im triklinen System. Zeitschr. f. Kristallogr. **41**, 1906, 63—91.
3. Descloizeaux, A. Manuel de Minéralogie. I. 1862, 294—298.
4. Fedorow, E. v. Universal(Theodolith)-Methode in der Mineralogie und Petrographie, I. Teil. Zeitschr. f. Kristallogr. **21**, 1893, 668—671.
5. Fels, G. Ein Anorthitauswürfling von der Insel St. Christopher. Zeitschr. f. Kristallogr. **37**, 1903, 450—460.
6. Fouqué, F. Contribution à l'étude des feldspaths des roches volcaniques. Bull. Soc. Min. Fr. **17**, 1894, 311—318.
7. Henrich, F. Lehrbuch der Kristallberechnung. 1886, 210—217.

8. Hessenberg, F. Mineralogische Notizen. 8. Abh. d. Senckenb. Naturf. Ges. 7, 1869, 31—32.
9. Hintze, C. Handbuch der Mineralogie. II. 1897, 1532—1552.
10. Kokscharow, N. v. Materialien zur Mineralogie Rußlands. IV. 1862, 200—257.
11. Krebs, B. Der Albit von Rischuna in morphologischer Beziehung. Inaug.-Dissert. Heidelberg 1919. Zeitschr. f. Kristallogr. 56, 1921, 386—407.
12. Lacroix, A. Minéralogie de la France. II. 1896. 192—202.
13. Vom Rath, G. Ein Beitrag zur Kenntnis des Anorthits. Pogg. Ann., N. R. 147, 1872, 22—63.
14. Vom Rath, G. Über die Zwillingsbildungen des Anorthits vom Vesuv. Pogg. Ann., N. R. 138, 1869, 449—464.
15. Rose, G. Über den Feldspath, Albit, Labrador und Anorthit. Gilb. Ann. 73, 1823, 173—208.
16. Rosenbusch-Wülfing. Mikroskopische Physiographie der Mineralien und Gesteine. Bd. I. Die petrographisch wichtigen Mineralien. 2. Hälfte: Spezieller Teil. 4. Aufl. 1905, 329—376.
17. Schmidt, Ed. Die Winkel der kristallographischen Achsen der Plagioklase. Inaug.-Dissert. Heidelberg 1915.
18. Viola, C. Zur Kenntnis des Anorthits vom Vesuv. Zeitschr. f. Kristallogr. 31, 1899, 484—498.
19. Wülfing, E. A. Über eine neue Methode zur Orientierung der Plagioklase. Zeitschr. f. Kristallogr. 36, 1902, 403—407.
20. Wülfing, E. A. und Hörner, F. Die kristallographischen Konstanten des Stauroliths vom St. Gotthard. Sitz.-Ber. Heidelb. Akad. Wiss. 1915, 10. Abh.
21. Wülfing, E. A. Die Häufungsmethode. Sitz.-Ber. Heidelb. Akad. Wiss. 1916, 11. Abh.
22. Zambonini, F. Mineralogia Vesuviana. 1910, 110—113.

Einleitung.

Die Bedeutung des Anorthits als Endglied der so wichtigen Mineralgruppe der Plagioklase und sein ausgezeichnet kristallisiertes Vorkommen am Vesuv sollte eine genaue Kenntnis der morphologischen Konstanten dieses Minerals erwarten lassen. Indessen ließen die im Heidelberger Mineralogisch-Petrographischen Institut angestellten Plagioklasuntersuchungen von Ed. Schmidt (17) und neuere, nicht im Druck erschienene Probemessungen meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Geh. Hofrat Wülfing, eine Revision der von Marignac (3) am vesuvischen Vorkommen ausgeführten Bestimmungen wünschenswert erscheinen. Die mir zu genauerer Durchführung anvertraute Arbeit war dadurch praktisch möglich geworden, daß das Heidelberger Institut in den Jahren 1916 und 1917 aus der Privatsammlung des Dr. Gaspari in Trient durch Vermittlung von Dr. Krantz in Bonn sehr schönes und reichliches Material des vesuvischen Anorthits erworben hatte, das nun mit dem schon vorhandenen einen Bestand von insgesamt 13 Stufen bildet.

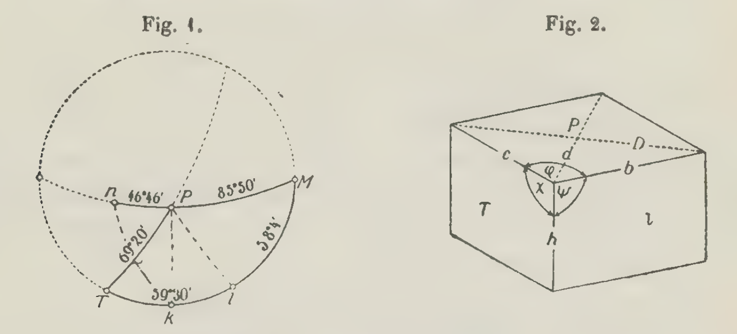
Morphologische Untersuchung.

Bisherige Bestimmungen.

Wohl die erste Aufstellung eines Achsenkreuzes für den von G. Rose schon 1823 (15) beschriebenen vesuvischen Anorthit findet sich in Descloizeauxs »Manuel de Minéralogie« von 1862. Die dort angegebenen Konstanten fußen auf Marignacschen Beobachtungen, insbesondere auf den folgenden fünf von Descloizeaux als Fundamentalwinkel gewählten Werten (Fig. 1):

$$
\begin{aligned}
PM &= (001):(010) = 85^\circ 50'; \\
Ml &= (010):(110) = 58 \quad 4\ ; \\
lT &= (110):(1\bar{1}0) = 59 \quad 30\ ; \\
TP &= (1\bar{1}0):(001) = 69 \quad 20\ ; \\
Pn &= (001):(0\bar{2}1) = 46 \quad 46\ .
\end{aligned}
$$

Bekanntlich hat Descloizeaux sein aus diesen Fundamentalwinkeln erhaltenes Achsenverhältnis auf ein Achsenkreuz bezogen, das von der heute üblichen Stellung abweicht und in der Literatur nur gelegentlich (z. B. bei Lacroix, Minéralogie de la France, II., 192) Aufnahme findet.



Schon Kokscharow hat sich in seinem ungefähr gleichzeitig mit Descloizeauxs Werk erschienenen 4. Band der »Materialien zur Mineralogie Rußlands« (10) eines dem heutigen ähnlichen Achsenkreuzes bedient; er vertauscht aber noch die a- und die c-Achse und setzt den Abschnitt auf dieser letzteren gleich 1. Bei seiner besonders hervorgehobenen Berufung auf die Marignac-Descloizeauxschen Winkel und Zahlen fallen jedoch zahlreiche Abweichungen und Widersprüche auf, deren Ursachen nicht leicht zu ergründen waren.

Um hierüber Klarheit zu gewinnen, wurden die Descloizeauxschen Angaben geprüft und die Übereinstimmung zwischen den von ihm benutzten Marignacschen Fundamentalwinkeln und seinem Achsenkreuz kontrolliert, was am einfachsten durch Umrechnung beider auf das jetzt gebräuchliche Achsenkreuz geschehen konnte.

Zur Ermittlung des Achsenverhältnisses aus den fünf Marignacschen Fundamentalwinkeln auf dem kürzesten Wege wurden berechnet:

1. Lage von k (100) in der Prismenzone mittels des Sinus-Doppelverhältnisses.

2. Die Winkel im Dreieck PMT.

3. Die drei Achsenwinkel α, β, γ als Supplemente der Winkel des Dreiecks PMk.

4. Der Winkel lPM im Dreieck lPM.

5. Das Achsenverhältnis $a:b$ aus den Teilwinkeln kPl und lPM bei P.

6. Der Winkel Pkn im Dreieck Pkn.

7. Das Achsenverhältnis $c:b$ aus den Teilwinkeln Pkn und nkT bei k.

Die Rechnung wurde mit fünfstelligen Logarithmen durchgeführt, nachdem sich gezeigt hatte, daß bei Anwendung siebenstelliger Tafeln die Abweichungen der Resultate noch nicht 0,1 Bogenminute erreichen[1]. Es ergab sich folgendes Achsenkreuz:

$$a:b:c = 0{,}63490 : 1 : 0{,}55013;$$
$$\alpha = 93^\circ 11{,}5';\quad 2R - A = (010):(001) = 85^\circ 50{,}0';$$
$$\beta = 115\ 55{,}6\ ;\quad 2R - B = (001):(100) = 63\ 56{,}9\ ;$$
$$\gamma = 91\ 11{,}5\ ;\quad 2R - C = (100):(010) = 87\ \ 6{,}2\ ;$$

Außerdem wurde nun auch das Descloizeauxsche Achsenkreuz in das heute übliche umgerechnet. Da der Weg hierzu für das trikline System bei Descloizeaux nicht angegeben und auch in den neueren Lehrbüchern nicht zu finden ist, erscheint eine etwas ausführlichere Erörterung vielleicht nicht unerwünscht.

Descloizeauxs Werte lauten (Fig. 2):

$$b:c:h = 1000 : 981{,}358 : 460{,}136;$$
$$D = 836{,}382;\quad d = 531{,}033;$$
$$\varphi = 115^\circ 10' 50'';$$
$$\chi = 106\ 31\ 48\ ;$$
$$\psi = 100\ 40\ \ 7\ .$$

Diese Angaben bedeuten insofern eine Überbestimmung, als aus den drei ebenen Winkeln φ, χ, ψ (bei Descloizeaux ohne Bezeichnung) und den drei Kantenlängen b, c, h des Primitivkörpers die Längen der Diagonalen D und d schon eindeutig bestimmt sind; denn es ist:

$$(2D)^2 = b^2 + c^2 - 2bc\cos\varphi;$$
$$(2d)^2 = b^2 + c^2 - 2bc\cos(180 - \varphi).$$

---

[1] Bei der Anwendung des Sinus-Doppelverhältnisses kann es in manchen Fällen zweckmäßig sein, die siebenstelligen Tafeln zu benutzen; hierüber Näheres auf S. 479.

D und d sind daher nur als Hilfsgrößen zu betrachten. Ihre aus den obigen Gleichungen errechneten Werte stimmen mit den Descloizeauxschen Zahlen bis auf 0,001 bei D überein.

Die Längen unserer a- und c-Achse ergeben sich nun aus folgenden Proportionen:

$$a_{Achse} : b_{Achse} = d : D \text{ und, da } b_{Achse} = 1,\ a_{Achse} = \frac{d}{D}.$$

$$c_{Achse} : a_{Achse} = h : d \text{ oder } c_{Achse} = \frac{d}{D} \cdot \frac{h}{d} = \frac{h}{D}.$$

Hieraus folgt:

$$a : b : c = 0{,}63492 : 1 : 0{,}55015.$$

Man gelangt also, sowohl von den fünf Fundamentalwinkeln Descloizeauxs als auch von seinem Achsenkreuz ausgehend, bis auf zwei Einheiten der fünften Dezimale zu demselben Weißschen Achsenverhältnis. Damit ist erwiesen, daß die Descloizeauxschen Daten miteinander nicht im Widerspruch stehen, sondern ein geschlossenes Wertesystem bilden.

Wird jedoch das Kokscharowsche Achsenkreuz:

$$\begin{aligned} &a : b : c = 0{,}86663 : 1{,}57548 : 1; \\ &\alpha = 88^\circ 48' 20''; \quad A = 87^\circ\ 6{,}0'; \\ &\beta = 64\ \ 4\ \ 30\ ; \quad B = 63\ \ 57{,}0\ ; \\ &\gamma = 86\ \ 46\ \ 38\ ; \quad C = 85\ \ 50{,}0\ ; \end{aligned}$$

gleichfalls auf die Weißsche Aufstellung umgerechnet, so kommt man auffallenderweise nicht zu den gleichen Zahlen, wie wir sie aus Descloizeauxs Angaben erhielten. Die Werte lauten nämlich:

$$\begin{aligned} &a : b : c = 0{,}63473 : 1 : 0{,}55007; \\ &\alpha = 93^\circ 13' 22''; \quad 2R - A = 85^\circ 50{,}0'; \\ &\beta = 115\ \ 55\ \ 30\ ; \quad 2R - B = 63\ \ 57{,}0\ ; \\ &\gamma = 91\ \ 11\ \ 10\ ; \quad 2R - C = 87\ \ 6{,}0\ . \end{aligned}$$

Die Abweichungen lassen sich nicht auf ungenaues Rechnen zurückführen, denn sie betragen bis zu zwei Einheiten der vierten Dezimale. Man kann sie nur aus der Benutzung anderer Fundamentalwinkel erklären, als sie Descloizeaux gebrauchte, so sehr das auch mit Kokscharows Darlegungen im Widerspruch steht.

Die Kokscharowschen Werte, umgerechnet auf die heutige Stellung des Achsenkreuzes, finden sich, teils genau wiedergegeben, teils mehr oder weniger abgerundet, unter Berufung auf Marignac in einer großen Zahl von Hand- und Lehrbüchern der Mineralogie (Tabelle I) und dienen auch in der Spezialliteratur verschiedentlich als Grundlage, so bei Hessenberg (8) und G. vom Rath (13).

Tabelle I.

Autor	Achsenverhältnis	Lehr- und Handbücher, die nebenstehende Angaben aufgenommen haben	Bemerkungen
Descloizeaux	0,63490 : 1 : 0,55013; $\alpha = 93°11,5'$; $\beta = 115\ 55,6$; $\gamma = 91\ 11,5$.	Lacroix, Min. de la France. II. 1896.	Geringe Abweichungen in der 5. Dezimale.
Kokscharow	0,63473 : 1 : 0,55007; $\alpha = 93°13'22''$; $\beta = 115\ 55\ 30$; $\gamma = 91\ 11\ 40$.	Dana, System of M. 6. Aufl. 1894.	In 5. Aufl. 1868 u. Zwisch.-Aufl. 1875 die Koksch. ursprgl. (S. 469) Werte. In der 6. Aufl. die Sekunden auf halbe u. Drittelminut. abgerundet.
		Hintze, Handbuch 1897.	Wie Dana, 6. Aufl. 1894.
		Groth, Tab. Übersicht. 1. Aufl. 1874.	Auf 4 Stellen u. ganze Minuten abgerundet; γ u. α in ihren Supplementen. In der 4. Aufl. 1898 γ noch als Supplement.
		Goldschmidt, Winkeltabellen 1897. Dana, Textbook. 1898. Miers, Mineralogy. 1902. Rosenbusch-Wülfing, Phys. I. 2. 4. Aufl. 1905.	Auf 4 Stellen und ganze Minuten abgerundet.
		Naumann-Zirkel, Lehrbuch. 15. Aufl. 1907.	Auf 4 Stellen und halbe Minuten abgerundet. Bis zur 10. Aufl. 1877 keine Angaben.
		Tschermak, Lehrbuch. 7. Aufl. 1915.	In der 1. bis 3. Aufl. keine Angaben. Von der 4. Aufl. 1894 ab auf 4 Stellen und ganze Minuten abgerundet (mit $\gamma = 91°19'$ statt $91°12'$, wohl infolge Druckfehlers).

Dagegen führt Henrich (7), von den Descloizeauxschen Winkelwerten ausgehend, die Umrechnung selbständig durch und gelangt zu denselben Zahlen wie die S. 469 angegebenen; nur hat c einen anderen Wert, weil als fünfter Fundamentalwinkel Pe (nicht Pn) genommen wird. Ein ganz ähnliches Resultat erhält auch Lacroix (12) bei der Umrechnung des Descloizeauxschen Achsenkreuzes[1]).

[1]) Die eine Zahl 0,634185 (anstatt 0,63485) bei Lacroix ist wohl nur ein Druckfehler, da sich sonst nirgends Werte mit sechs Dezimalen finden.

Neben dem Kokscharowschen fand in der Literatur das Beckenkampsche Achsenverhältnis (1) noch etwas allgemeinere Verbreitung. Es ist z. B. aufgenommen in:

Liebisch, Physik. Kristall. 1891.
Groth, Chem. Kristall. II. 1908.
Klockmann, Lehrb. d. Min. 5. u. 6. Aufl. 1912.
Beckenkamp, Leitfaden. 1919.

Einige in neuerer Zeit aufgestellte Achsenverhältnisse sind mit den schon genannten in Tabelle II vereinigt; zum besseren Vergleich wurde vorgreifend auch das in dieser Arbeit neuermittelte hinzugenommen. Abgesehen von den Felsschen Messungen am Anorthit von St. Christopher beziehen sich alle Untersuchungen auf das vesuvische Vorkommen.

Tabelle II.

Autor	Achsenverhältnis $a:b:c$	α	β	γ	$2R-A$ 010 : 001	$2R-B$ 001 : 100	$2R-C$ 100 : 010	Zah der Kris
kscharow(10)	0,63473:1:0,55007	93° 13′ 22″	115° 55′ 30″	91° 11′ 40″	85° 50′	63° 57′	87° 6′	—
Descloizeaux-Marignac 1862								
ckenkamp (1) 381	0,63532:1:0,55043	93 8 7	115 53 8	91 15 17	—	—	—	1
ola (18) 1899	—	93 2 25	116 10 4	91 28 45	85° 52′ 55″	63° 41′ 44″	86° 51′ 10″	1
s (5) 1903	0,63623:1:0,55024	93 21 0	115 58 25	91 10 18	85 42 0	63 53 47	87 3 34	14
gström-oldschmidt(2) 906	0,6354 :1:0,5500	93 13	115 54	91 18	85 50	63 59	87 1	1
nbonini (22) 10	0,6351 :1:0,5504	93 8	115 52½	91 13½	85 55 15	64 0 9	87 6 51	zahreic
tzert 1920	0,63523:1:0,55048	93 9,5	115 52,6	91 16,4	85 52,2	63 59,8	87 3,0	12

Während bei Descloizeaux die noch eingehend zu erörternde ungünstige Auswahl der Fundamentalwinkel eine Rolle spielt, wird die Bedeutung der meisten übrigen Bestimmungen durch den Umstand herabgemindert, daß sie nur an einer sehr beschränkten Zahl von Kristallen gemacht werden konnten. Man kann hier die Wülfingschen Überlegungen zur Geltung bringen, wonach die aus vereinzelten, besonders günstigen Individuen einer Spezies erhaltenen Winkel noch nicht die Winkel der Spezies selbst bedeuten müssen (21). Nur durch Untersuchung möglichst zahlreicher Individuen und durch Vereinigung aller Resultate zu einem Mittelwert, dem die Einzelwerte nahe kommen, kann man sich von dem Fehler befreien, die Konstanten eines einzelnen Anorthitkristalls denjenigen des Anorthits schlechthin gleichzusetzen. Eine Ausnahme hiervon machen

die Bestimmungen von Zambonini (22) und Fels (5). Die von Zambonini untersuchten zahlreichen — nähere Angaben fehlen — Vesuvkristalle führen zu nahezu dem gleichen Ergebnis wie meine hier mitgeteilten Messungen. Die Felsschen Daten, aus Beobachtungen an 14 Kristallen erhalten, fallen verhältnismäßig stark aus der ganzen Reihe heraus, wohl deshalb, weil das untersuchte Material aus nicht sehr reinem Anorthit bestand. Aus dem hohen Alkaligehalt der Felsschen Analyse ist auf einen Anorthit von etwa 14 % Albitgehalt zu schließen, was auch mit dem niedrigen spezifischen Gewicht von 2,73 übereinstimmt; optische Bestimmungen, die diese Vermutung stützen könnten, sind nicht angegeben.

Untersuchungsmaterial.

Die Art des Vorkommens der untersuchten Kristalle ist die seit G. Rose (15) bekannte und von Scacchi und insbesondere G. vom Rath (13, 14) näher beschriebene. Der Anorthit sitzt teils in Form wasserheller wohlausgebildeter Kristalle, teils in Form lückenhaft gewachsener, milchigweiß aussehender Fragmente in Drusen und Hohlräumen der vesuvischen Auswürflingsblöcke. Letztere bestehen entweder aus körnigem Kalk mit aufgewachsenen Anorthitkristallen, oder aus einem Gemenge von grünem Augit, Olivin und dunkelgrünem Glimmer, dessen kleine Höhlungen von trübem Anorthit schmelzartig bedeckt sind und manchmal noch einen oder mehrere klare Kristalle tragen. Sonstige Begleitmineralien des Anorthits sind vor allem Mejonit, der, häufig zusammen mit dem Feldspat aufgewachsen, ihm im Habitus sehr ähnlich sein kann, so daß er oft erst an dem rechtwinkeligen Prisma 2. Art von ihm zu unterscheiden ist.

Die sorgfältig von Nebengestein isolierten Anorthitkristalle sind, wie oben beschrieben, meist wasserhell durchsichtig, zeigen aber auch vereinzelt infolge unvollkommener Umgrenzung durch lückenhaftes Wachstum ein trübes Aussehen. Sie haben zum großen Teil gleichdimensionale oder kurz-prismatisch nach der a-Achse entwickelte Formen, entsprechen also etwa der 3. und 6. Varietät G. vom Raths[1]), sind aber alle viel weniger flächenreich als die dort beschriebenen Individuen. Die unvollständig ausgebildeten oder lückenhaft gewachsenen Kristalle zeigen die mannigfachsten Formen und Kombinationen.

Die Dimensionen schwanken erheblich. Ein sehr kleines, in Fig. 3 gezeichnetes, gut ausgebildetes Kriställchen mit 13 meßbaren Flächen und in der Mehrzahl sehr guten Reflexen hat in der Richtung der a-Achse 1,2 mm, der b- und c-Achse nur 0,7 mm Ausdehnung. Der größte und

---

1) Vgl. Pogg. Ann. N. R. 147, 1872, Tafel II, oder Goldschmidt, Atlas der Kristallformen, III., Tafel 194, Fig. 68 und Tafel 195, Fig. 72.

zugleich beste Kristall mißt nach Abtrennung der hinteren unreinen Partie in der Längsrichtung 3,5 mm, parallel zur *b*-Achse 2,7 mm, zur *c*-Achse 2,8 mm; er ist in Fig. 4 wiedergegeben.

Fig. 3.

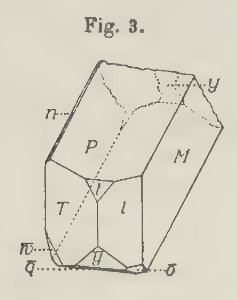
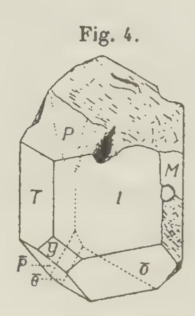


Fig. 4.



Die Beschaffenheit der Flächen ist verschieden. Von den gewöhnlich vorhandenen sind in der Regel gut ausgebildet: *y*, *n*, *e*, *o*, *p*; über die Millerschen Symbole dieser und der weiterhin noch genannten Flächen s. S. 474 und Tabelle S. 479. Auch *P* ist durchweg gut entwickelt und konnte zur Festlegung des Achsenverhältnisses mit benutzt werden. *M* liefert häufig, wohl infolge unruhigen Wachstums, Dubletten oder ist zu Messungen ganz unbrauchbar. Um so auffallender ist dagegen, daß *T* und *l*, obgleich wie *M* in der Prismenzone gelegen und darin von schwankender Lage, in den meisten Fällen ausgezeichnet einheitlich gewachsen sind.

Fig. 5.

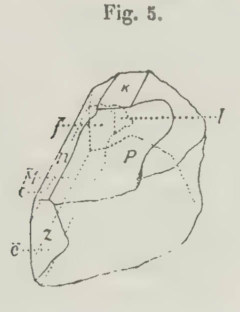
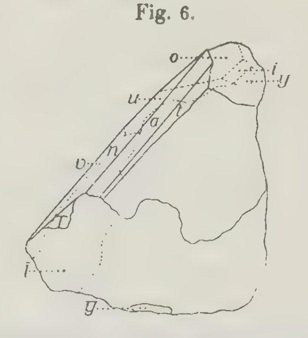


Fig. 6.



Die Mehrzahl der Kristalle hat folgende, gewissermaßen normale Kombination: zu Basis, Längs- und Prismenflächen und steilerem Querdoma, die untereinander in ihren Größen wechselnd, im ganzen doch vorherrschen und die äußere Form des Kristalls in ihren großen Umrissen bestimmen, treten die seltener beobachteten Domen- und Pyramidenflächen in der mannigfachsten Weise hinzu. Zuweilen aber fehlen jene für das Aussehen des Kristalls charakteristischen Flächen ganz oder zum größten Teil, und dann ergeben sich Formen völlig ungewohnter Art (Fig. 5 und 6), deren Deutung, besonders bei lückenhafter Ausbildung einige Schwierigkeiten bereiten kann. In Fig. 5 ist *T* und *y* gar nicht, $\bar{l}$ sehr schwach ausge-

bildet, daneben finden sich einige weniger häufige Flächen. Fig. 6 besitzt außer dem sehr kleinen *y*, *T* und $\bar{l}$ keine der regelmäßig vorkommenden Flächen, dagegen stellt dieser Kristall eine Kombination von zahlreichen selteneren Flächen dar, wie sie in solcher Anordnung nicht oft zu finden sind.

Von den bisher bekannten 53 Flächen des Anorthits wurden von mir an dem vorliegenden Material insgesamt 24 beobachtet. Am häufigsten waren:

$$P(001);\quad M(010);\quad l(110);\quad T(1\bar{1}0);\quad y(\bar{2}01).$$

Weniger häufig waren:

$$f(130);\quad z(1\bar{3}0);\quad e(021);\quad n(0\bar{2}1);\quad o(\bar{1}\bar{1}1);\quad p(\bar{1}11);\quad w(\bar{2}41).$$

Seltener wurden beobachtet:

$$t(201);\quad q(\bar{2}03);\quad x(\bar{1}01);\quad v(\bar{2}\bar{4}1).$$

Noch seltener oder überhaupt nur einmal aufgefunden wurden:

$$r(061);\quad \varkappa(0\bar{2}3);\quad c(0\bar{6}1);\quad a(1\bar{1}1);\quad u(\bar{2}\bar{2}1);\quad \mu(\bar{4}21);\quad b(2\bar{4}1);\quad i(\bar{4}\bar{2}3).$$

Messungsergebnisse.

Von zahlreichen, vorläufig untersuchten, mehr oder weniger gut ausgebildeten Kristallen waren viele in ihrem ganzen Aufbau gestört, was sich auf dem Goniometer durch z. T. beträchtliche Schwankungen der gemessenen Winkel und durch Herausfallen der Reflexe aus der Zone äußerte. Nach Ausscheidung aller für exakte Messung ungeeigneten Kristalle kamen schließlich noch 12 Individuen zur Festlegung der Fundamentalwinkel in Betracht, die nun einer genauen goniometrischen Behandlung unterworfen wurden. Bei jedem einzelnen wurden die wichtigsten Zonen, insbesondere *MP*, *MTl*, *My*, *Py*, *Ty*, *ly*, *Pl* und *PT* durchgemessen. Sämtliche Messungen wurden auf einem einkreisigen Fueßschen Goniometer, das Ablesungen von einer halben Bogenminute gestattet und Viertelminuten mit Sicherheit zu schätzen erlaubt, ausgeführt und mindestens einmal wiederholt.

Von großer Bedeutung für die Festlegung des Achsenkreuzes ist die Auswahl der Flächen. Schon G. vom Rath (13) fand, daß bei verschiedenen von ihm untersuchten Plagioklasen die Flächen der Prismenzone in dieser Zone starken Schwankungen unterliegen. Die Winkel *MT* und *Ml* sind daher als Fundamentalwinkel nicht verwendbar, was auch neuerdings wieder Frl. Krebs (11) für den Albit nachgewiesen hat. Ferner ist der Winkel *PM* wenig konstant, weil *M* auch gegen *P* hin in seiner Lage Störungen zeigt. Die von Descloizeaux gewählten im Minimum erforderlichen fünf Fundamentalwinkel (Fig. 1) — eine Überbestimmung durch

Hinzufügung anderer Winkel und anschließende Ausgleichsrechnung fand bei ihm nicht statt — stellen somit eine recht ungünstige Kombination dar. In Tabelle III sind die von verschiedenen Autoren für diese Winkel erhaltenen Werte aufgeführt, wobei von den zahlreich beschriebenen nicht vesuvischen Vorkommen ganz abgesehen wurde. Aber selbst bei den vesuvischen Anorthiten, die doch ein recht konstantes spezifisches Gewicht und also auch eine wenig variable Zusammensetzung zu besitzen scheinen, weichen die Descloizeauxschen Fundamentalwinkel von den Mittelwerten bis zu 2,6′ (für *TM*) ab. Die Schwankungen der extremsten Werte um den Mittelwert betragen sogar bis zu 19′ (für *Tl*).

Tabelle III.

Tl	*TM*	*Pn*	*PM*	*PT*	Spez. Gewicht	Beobachter	Jahr
59°30′	117°28′	46°47′	85°48′	69°3′	2,763	Rose (15)	1823
59 30	117 34	46 46	85 50	69 20	2,69—2,75	Marignac-Descl. (3)	1862
59 28	117 33	—	85 37	69 27		Scacchi-Descl. (3)	1862
59 30,2	117 35,0	46 45,5	85 49,8	69 21,2	2,67—2,76	Kokscharow (10)	1862
59 30	117 34	46 46	85 51½	69 19	—	G. vom Rath (13)	1872
59 32	—	—	85 56½	—			
59 32,6	117 34,3	—	85 54,3	69 20,0	—	Beckenkamp (1)	1881
—	—	46 51,5	85 30	69 15	—	Fedorow (4)	1893
59 9	117 34	—	85 50	69 33	2,736—2,756	Fouqué (6)	1894
—	117 26	—	—	—			
59 26,8	117 21	46 43	85 53	69 8,2	—	Viola (18)	1899
—	—	—	85 50	—	—	Borgström-Goldschm. (2)	1906
59 32	117 35	46 45	85 55	69 18,5	—	Zambonini (21)	1910
59°28,0′	117°31,4′	46°46,3′	85°48,8′	69°18,5′			

Die aus der Descloizeauxschen Auswahl der Fundamentalwinkel sich ergebenden Nachteile lassen sich leicht durch Verwendung geeigneterer Winkel vermeiden. Im Verlauf meiner Untersuchung zeigte sich, daß die Winkel *Py*, *Ty*, *ly*, *PT* und *Pl* in verschiedener Hinsicht als Fundamentalwinkel den Vorzug verdienen. In der Mehrzahl bei allen zwölf Kristallen vorhanden, vereinigen sie große Häufigkeit mit verhältnismäßig geringen Schwankungen (Tabelle IV), wenn man von einigen gestörten (eingeklammerten) und daher mit den übrigen nicht übereinstimmenden *T*- und *l*-Werten absieht, wie dies jedoch bei nur 5 von 59 Winkeln geschehen ist.

Tabelle IV.

Ty	*ly*	*TP*	*lP*	*Py*	*Tl*	Kristall
136°21,6′	134°37,2′	69°21,2′	65°57,8′	81°12,0′	59°32,2′	1.
—	—	69 19,7	—	—	(59 39,5)	
—	—	69 21,2	—	—	—	2.
136 21,0	134 40,2	69 24,3	—	81 10,6	59 33,9	3.
136 18,1	—	—	—	81 12,2	—	4.
136 20,3	134 40,6	69 19,7	65 58,6	81 11,6	59 31,0	5.
—	—	—	65 58,6	81 10,1	59 32,0	
136 21,1	134 34,9	69 18,1	65 55,7	81 13,0	59 31,2	10.
—	—	69 18,0	—	81 13,2	—	
136 19,8	—	69 20,2	—	81 11,1	—	51.
(136 12,3)	134 33,6	69 23,0	65 58,7	81 9,2	59 34,3	53.
136 21,2	—	69 20,4	—	81 9,5	—	104.
(136 24,7)	(134 45,0)	69 22,9	(66 28,8)	81 12,8	—	155.
136 18,7	134 39,4	69 21,4	65 58,3	81 12,2	59 31,8	156.
136 19,4	—	69 24,8	—	81 9,8	—	157.
136°20,1′ ± 2,0	134°37,6′ ± 4,0	69°21,1′ ± 3,7	65°57,9′ ± 2,2	81°11,3′ ± 2,1	59°32,3′ ± 1,9	
136°22′	134°36′	69°20′	65°53′	81°14′	59°30′	Descloiz.

Um eine Kontrolle zu erleichtern, wurden die einzelnen Kristalle in der Tabelle nicht fortlaufend numeriert, sondern die Bezeichnungen der Originale beibehalten. Indessen war die Zahl der Winkel auch unter Berücksichtigung der vorhandenen Gegenflächen nicht groß genug, um von den fünf, für die weiteren Erörterungen so wichtigen Winkeln ein Häufungsbild nach der Wülfingschen Methode zu gewinnen; eine Mittelwertsbildung mußte genügen. Die vier von T und l ausgehenden Winkel (Fig. 7) haben gegenüber den von Descloizeaux benutzten Winkeln der Prismenzone den Vorzug, zu dieser Zone der stärksten Störung nahezu senkrecht oder wenigstens sehr steil zu stehen. Störungen in der Prismenzone werden daher in der Richtung gegen P und y stark abgeschwächt zum Ausdruck kommen. Dieser Vorteil der ausgewählten Flächen wird allerdings durch den Umstand etwas eingeschränkt, daß T und l verhältnismäßig nahe beisammen liegen und daher das Dreieck Tly eine für die Genauigkeit der Rechnung nicht günstige spitze Form besitzt, was jedoch bei der angewandten Berechnungsweise nicht ins Gewicht fällt. Ein Vergleich der Werte mit denjenigen Descloizeauxs zeigt Abweichungen bis zu 4,9′.

Berechnung des Achsenverhältnisses.

Zur Ausgleichung der für die Festlegung der morphologischen Konstanten notwendigen fünf voneinander unabhängigen Fundamentalwinkel wurde als sechster Winkel Tl (s. Fußnote S. 478) hinzugenommen.

Der Gang der Rechnung war folgender:

Zunächst wurden unter Benutzung der gegebenen 6 Seiten (Fig. 7) die 12 Winkel

$$\alpha_1,\ \beta_1,\ \gamma_1,\ \alpha_2,\ \beta_2,\ \gamma_2,\ \alpha_3,\ \beta_3,\ \gamma_3,\ \alpha_4,\ \beta_4,\ \gamma_4$$

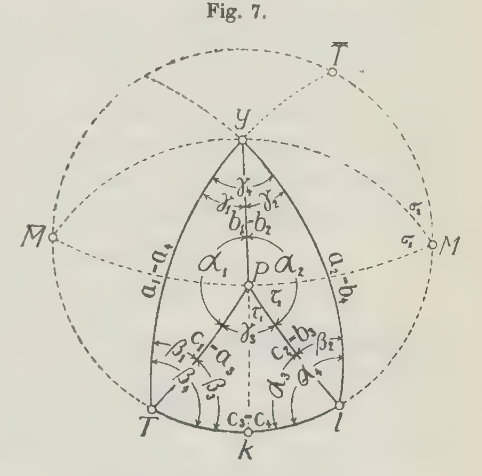
der vier Dreiecke

$$TPy,\ lPy,\ TPl,\ Tly$$

berechnet. Hätten die 4 Flächen P, l, T, y eine vollkommen eindeutige Lage am Kristall, so müßten die drei Teildreiecke sich lückenlos zu dem großen Dreieck Tly aneinanderfügen; es wäre:

$$\alpha_4 = \beta_2 + \alpha_3;\quad \beta_4 = \beta_1 + \beta_3;\quad \gamma_4 = \gamma_1 + \gamma_2;\quad \alpha_1 = \alpha_2 + \gamma_3 = 4R.$$

Fig. 7.



Die Ungültigkeit dieser geforderten Beziehungen beruht darauf, daß der Rechnung Mittelwerte aus mehreren Messungen an verschiedenen Kristallen mit schwankender Flächenlage zugrunde liegen. Je besser obige Bedingungen erfüllt sind, desto größer ist die Wahrscheinlichkeit, den richtigen Werten nahe zu sein.

Die Übereinstimmung zwischen den linken und rechten Seiten der vier Gleichungen war bei den angewandten Winkelwerten eine sehr gute. Es wurde gefunden:

$\beta_2 =$ 47°28,8′	$\beta_1 =$ 50°48,5′	$\gamma_1 =$ 47°13,0′	$\alpha_1 =$ 147°12,8′
$\alpha_3 =$ 79 18,0	$\beta_3 =$ 73 32,5	$\gamma_2 =$ 42 56,0	$\alpha_2 =$ 147 56,4
126°46,8′	124°21,0′	90° 9,0′	$\gamma_3 =$ 64 50,4
$\alpha_4 =$ 126°46,4′;	$\beta_4 =$ 124°20,6′;	$\gamma_4 =$ 90° 8,4′;	359°59,6′.

Die im Maximum nur 0,6 Bogenminuten erreichenden Differenzen wurden nun, unter der Annahme gleicher fehlerhafter Lage für alle Flächen, innerhalb der drei jeweils zusammengehörenden Winkel ausgeglichen:

$\beta_2 =$ 47°28,7′	$\beta_1 =$ 50°48,4′	$\gamma_1 =$ 47°12,8′	$\alpha_1 =$ 147°12,9′
$\alpha_3 =$ 79 17,9	$\beta_3 =$ 73 32,4	$\gamma_2 =$ 42 55,8	$\alpha_2 =$ 147 56,6
$\alpha_4 =$ 126°46,6′;	$\beta_4 =$ 124°20,8′;	$\gamma_4 =$ 90° 8,6′;	$\gamma_3 =$ 64°50,5′;

und hiermit die zwölf Seiten der vier Dreiecke, die sich paarweise gleich sein müssen, ermittelt. Aus den sechs Wertepaaren, die schon sehr nahe übereinstimmten, wurden schließlich die Mittel genommen und für die sechs Seiten folgende Bogenlängen (ausgeglichen) erhalten:

	Ausgleichsrechnung	Beobachtung
$Ty = a_1 = a_4 =$	136°20,2′	136°20,1′ ± 2,0′
$TP = c_1 = a_3 =$	69 21,0	69 21,1 ± 3,7
$Py = b_1 = b_2 =$	81 11,5	81 11,3 ± 2,1
$ly = a_2 = b_4 =$	134 37,8	134 37,6 ± 4,0
$lP = b_3 = c_2 =$	65 57,6	65 57,9 ± 2,2
$Tl = c_3 = c_4 =$	59 32,2	59 32,3 ± 1,9

Die Abweichungen dieser gegeneinander ausgeglichenen Winkel von den mittleren Beobachtungswerten sind außerordentlich gering[1]); sie schwanken von 0,1 bis 0,3 Bogenminuten, während gegenüber den Des-cloizeauxschen Werten Differenzen bis zu 4,9 Bogenminuten vorkommen.

Die weitere Rechnung gestaltete sich nach Ausgleichung der sechs Fundamentalwinkel höchst einfach. Nach Festlegung der Position von k(100) mit Hilfe des Dreiecks kPl oder kPT (zur Kontrolle sind beide Rechnungen durchgeführt worden) wurde mittels des Sinusdoppelverhältnisses der Winkel kM berechnet, und in dem Dreieck PkM die dritte Seite PM sowie die drei Winkel ermittelt. Damit waren α, β, γ und A, B, C bekannt. Schließlich wurde unter Benutzung der Teilwinkel

$$kPl = \tau_1, \quad lPM = \tau_2 \quad \text{und}$$
$$PMy = \sigma_1, \quad yM\bar{T} = \sigma_2$$

das Achsenverhältnis $a:b$ und $a:c$ bestimmt. Es ergab sich folgendes Achsenkreuz:

$$a:b:c = 0{,}63523 : 1 : 0{,}55048;$$
$$\alpha = 93° \; 9{,}5'; \quad 2R - A = (001):(010) = 85°52{,}2';$$
$$\beta = 115 \; 52{,}6; \quad 2R - B = (001):(100) = 63 \; 59{,}8;$$
$$\gamma = 91 \; 16{,}4; \quad 2R - C = (100):(010) = 87 \; 3{,}0.$$

Bei der Anwendung des Sinusdoppelverhältnisses in dem vorliegenden Fall, wo es sich darum handelt, aus der bekannten Lage dreier nahe beisammen liegenden Flächen Tkl eine vierte Fläche M derselben Zone mit ziemlich großem Winkelabstand zu bestimmen, hat diese sonst bequeme Methode einen Nachteil, den man nicht übersehen darf. Es wird hier der

1) Bei der mehrfach hervorgehobenen Unsicherheit des Winkels Tl könnte dessen sehr geringe Abweichung von dem Wert, den man ohne Ausgleich allein aus den fünf Fundamentalwinkeln erhalten würde, als zufällig bezeichnet werden. Indessen zeigt Tabelle V, daß ebensogut auch die Winkel anderer Flächen zur Ausgleichung hätten dienen können, ohne daß sich das Resultat wesentlich änderte.

sehr geringe, innerhalb der Genauigkeit der 5stelligen Logarithmentafeln liegende Fehler der Ausgangsflächen um ein Mehrfaches seines Betrags vergrößert in der Lage der gesuchten Fläche zum Ausdruck gebracht. Ist beispielsweise die Lage von *k* gegen *l* und *T* mit einem Fehler von 0,05 Bogenminuten behaftet, so folgt für die Lage von *M* ein Fehler von 0,30 Bogenminuten, was beim Achsenverhältnis etwa 4 Einheiten der 5. Dezimale ausmachen würde. Daher ist es angebracht, entweder hier ausnahmsweise siebenstellige Tafeln zu verwenden oder aber sowohl *M* als auch $\overline{M}$ mit dem Sinusdoppelverhältnis zu berechnen und die Position dieser Flächen um die halbe Differenz zu korrigieren.

Wie wenig im übrigen die Mittelwerte der Beobachtungen von den mit Hilfe der neugewonnenen Achsenelemente errechneten Winkeln abweichen, zeigt Tabelle V. Die aufgezählten Winkel sind beliebig herausgegriffen und

Tabelle V.

Winkel	berechnet	beobachtet		Zahl der gemessenen Kanten
$001 : 110$	65° 57,6′*	65° 57,9′ ± 2,2′	Fundamentalwinkel	6
$001 : 110$	69 21,0 *	69 21,1 ± 3,7	Fundamentalwinkel	13
$001 : \bar{2}01$	81 11,5 *	81 11,3 ± 2,1	Fundamentalwinkel	13
$110 : \bar{2}01$	134 37,8 *	134 37,6 ± 4,0	Fundamentalwinkel	6
$1\bar{1}0 : \bar{2}01$	136 20,2 *	136 20,1 ± 2,0	Fundamentalwinkel	9
$110 : 1\bar{1}0$	59 32,2 *	59 32,3 ± 1,9	Fundamentalwinkel	7
$001 : 010$	85 52,2	85 53,3 ± 2,1		[1] 15
$010 : \bar{2}01$	90 37,4	90 36,4 ± 2,5		6
$010 : 021$	43 10,8	43 11,9 ± 3,2		8
$0\bar{1}0 : 0\bar{2}1$	47 21,3	47 20,7 ± 3,8		9
$021 : \bar{2}01$	84 23,7	84 22,0 ± 2,0		4
$0\bar{2}1 : \bar{2}01$	83 3,5	83 4,3 ± 2,3		5
$010 : 130$	29 27,2	29 27,7 ± 2,1		4
$0\bar{1}0 : 1\bar{3}0$	30 56,8	30 56,6 ± 2,3		4
$130 : 110$	28 33,3	28 34,8 ± 1,6		3
$1\bar{3}0 : 1\bar{1}0$	31 30,5	31 28,6 ± 2,3		7
$\bar{2}03 : \bar{2}01$	46 25,4	46 25,4 ± 0,7		3
$\bar{2}03 : 001$	34 46,1	34 45,4 ± 1,7		5
$201 : 001$	41 29,6	41 30,3 ± 2,9		4
$201 : 20\bar{1}$	57 18,9	57 17,3 ± 2,6		4
$\bar{1}\bar{1}1 : 0\bar{2}1$	45 18,0	45 19,5 ± 3,5		8
$\bar{1}\bar{1}1 : \bar{2}01$	37 45,5	37 46,0 ± 4,8		5
$\bar{1}11 : \bar{2}01$	40 11,6	40 10,7 ± 2,2		5
$\bar{1}\bar{1}1 : 001$	57 51,1	57 49,6 ± 1,2		5
$\bar{1}11 : 001$	54 16,4	54 17,1 ± 5,9		9
$\bar{2}\bar{4}1 : \bar{2}01$	51 8,9	51 8,1 ± 4,9		3
$\bar{2}41 : \bar{2}01$	51 54,7	51 54,4 ± 3,6		3

1) Gemessen an gewachsenen Flächen; an 49 Kanten gespaltener Flächen wurde 85° 52,0′ gefunden; siehe S. 481.

ließen sich noch vermehren. Die Differenz zwischen Beobachtung und Rechnung erreicht nur in 7 Fällen 1,1—1,9 Bogenminuten und bleibt bei allen übrigen 20 Winkeln unter einer Bogenminute.

Bestimmung des Spaltwinkels *PM*.

Von besonderem Interesse erscheint der Wert des Spaltwinkels *PM*. Bei Descloizeaux und mehreren anderen Autoren (siehe Tabelle III, S. 475) mit 85°50′ angegeben, hat er nach den neueren Arbeiten doch einen größeren Wert, der auch durch meine Untersuchung durch Beobachtung und Rechnung bestätigt wird (Tabelle V). In Tabelle VI sind die gemessenen *PM*-Werte, wie sie an gewachsenen Kristallflächen erhalten wurden, vereinigt, wobei einige wenige bis 15 Bogenminuten erreichende Abweichungen unberücksichtigt blieben. Sämtliche Störungen sind im gleichen Sinne erfolgt und bewirken eine Vergrößerung des Normalenwinkels zwischen der *P*- und der *M*-Fläche. Niemals ging der Normalwinkel auf 85°50′ oder weniger zurück.

Tabelle VI.

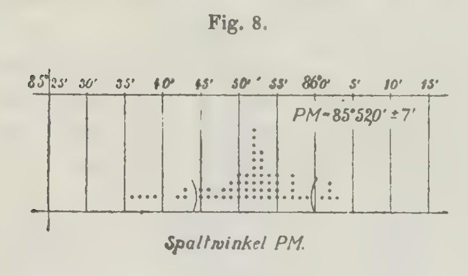
Kristall-Nr.	Winkel *PM*
1.	85°55,0′
	85 50,8
2.	85 53,6
5.	85 54,7
	85 55,3
10.	85 53,6
	85 53,5
51.	85 51,2
	85 53,4
53.	85 54,2
54.	85 52,0
104.	85 54,1
155.	85 54,7
156.	85 52,4
157.	85 51,3
Mittel	85°53,3 ± 2,1′

Diese nicht unerheblichen Schwankungen veranlaßten mich, dem gemessenen Winkel *PM* keine größere Bedeutung bei der Ermittlung des Achsenkreuzes beizulegen; er wurde deshalb, obwohl dieser Winkel am häufigsten zu messen war, nicht als Fundamentalwinkel gewählt. Um aber volle Sicherheit über seinen Wert zu gewinnen, wurde er außerdem an einer größeren Zahl von Spaltstücken ermittelt. Unter Anwendung sehr kleiner Spaltkörper und teilweiser Abblendung der schlechten Teile der Spaltflächen gelang es trotz der beim Anorthit wenig vollkommenen Spalt-

barkeit nach M von insgesamt 29 Spaltstücken 64 Werte zu erhalten, die sich (Fig. 8) unverkennbar um einen Mittelwert häufen, der größer ist als $85^\circ 50'$. Werden in der durch die Bögen in Fig. 8 angedeuteten Weise die extremsten Werte ausgeschlossen, so ergibt sich als Mittelwert von 49 Beobachtungen $85^\circ 52{,}0 \pm 7'$, der mit dem Häufungsmaximum genau zusammenfällt. Er stimmt mit dem errechneten Wert von $85' 52{,}2'$ so gut überein, wie nur irgend zu erwarten war.

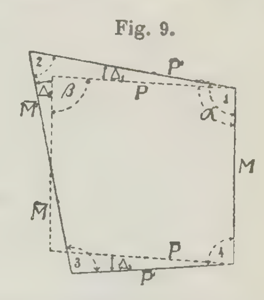
Im Anschluß an die Auswertung des Häufungsbildes sei noch ganz kurz die Frage erörtert, in welcher Weise hierbei überhaupt die Störungen von Flächen, d. h. ihre Abweichungen von einer ideal richtigen Lage, die doch in einer Häufungsfigur dargestellt werden, zum Ausdruck kommen. Die Zahl der Störungsmöglichkeiten in einer Zone eines Kristalls ist eine sehr große. Selbst wenn wir bei dem einfachen Fall unseres Anorthitspaltstücks mit seinen beiden P- und seinen beiden M-Flächen bleiben und immer etwa die rechte M-(010)Fläche in ihrer Lage festhalten, kann sich die Störung erstrecken auf eine, zwei oder drei Flächen; sie kann für alle

Fig. 8.



Spaltwinkel PM.

Fig. 9.



Flächen gleichsinnig oder ungleichsinnig, ihr Betrag gleichgroß oder verschieden, die Mannigfaltigkeit der Kombinationen also recht erheblich sein. Wir betrachten nur den allgemeinsten Fall: Unter Festhaltung von M in seiner Lage denken wir uns alle übrigen drei Flächen ungleichsinnig und verschieden stark gestört (Fig. 9). P weiche um $\pm \varDelta_1$, $\overline{M}$ um $\pm \varDelta_2$, $\overline{P}$ um $\pm \varDelta_3$ (positiv oder negativ, je nach dem Sinn der Störung gleich oder entgegengesetzt dem Uhrzeigersinn) von seiner ideal richtigen Lage ab. Dann ist, wenn man die Winkel zwischen den ungestörten Flächen mit α und $\beta = 180^\circ - \alpha$ bezeichnet:

Der Winkel $1 = MP' = \alpha \pm \varDelta_1$,

» » $2 = P'\overline{M}' = (180^\circ - \alpha) \mp \varDelta_1 \pm \varDelta_2$,

» » $3 = \overline{M}'\overline{P}' = \alpha \mp \varDelta_2 \pm \varDelta_3$,

» » $4 = \overline{P}'M = (180^\circ - \alpha) \mp \varDelta_3$.

a) Drückt man, um alles auf die gleiche Ausdrucksweise zu bringen, die Winkel 2 und 4 durch ihre Supplemente aus und bildet die Summe je zweier Gegenwinkel, so ergibt sich:

$$1 + 3 = \alpha \pm \varDelta_1 + \alpha \mp \varDelta_2 \pm \varDelta_3 = 2\alpha \pm \varDelta_1 \mp \varDelta_2 \pm \varDelta_3,$$
$$2 + 4 = \alpha \pm \varDelta_1 \mp \varDelta_2 + \alpha \pm \varDelta_3 = 2\alpha \pm \varDelta_1 \mp \varDelta_2 \pm \varDelta_3.$$

Hieraus folgt: die Mittelwerte $\alpha + \frac{\pm \varDelta_1 \mp \varDelta_2 \pm \varDelta_3}{2}$ aus der Summe zweier Gegenwinkel sind einander gleich und abhängig von Sinn und Größe der Störung, wie auch die Flächen gestört sein mögen; es genügt immer, nur den einen Gegenwinkel zu kennen.

b) Bildet man auf dieselbe Weise die Summe je zweier Nebenwinkel, so erhält man:

$$1 + 2 = \alpha \pm \varDelta_1 + \alpha \pm \varDelta_1 \mp \varDelta_2 = 2\alpha \pm 2\varDelta_1 \mp \varDelta_2,$$
$$3 + 4 = \alpha \mp \varDelta_2 \pm \varDelta_3 + \alpha \pm \varDelta_3 = 2\alpha \pm 2\varDelta_3 \mp \varDelta_2.$$

Die Mittelwerte beider Ausdrücke lauten:

$$\alpha \pm \varDelta_1 \frac{\mp \varDelta_2}{2} \quad \text{und} \quad \alpha \pm \varDelta_3 \frac{\mp \varDelta_2}{2}.$$

Sie sind also einander nicht gleich und in ihrer Differenz wieder abhängig von Sinn und Größe der Störung. Eine teilweise Addition der $\varDelta$-Werte bewirkt starke Abweichung von der Ideallage; teilweise oder völlige Ausgleichung kann auch für eine erheblich gestörte Fläche zu einem der Mittellage nahekommenden Werte führen. Soll die Häufungsmethode daher kein falsches Bild von der Schwankung der Flächen einer Zone geben, so ist es notwendig, jeden Winkel für sich allein, in unserm Falle also 4 Werte der Zone $PM\overline{P}\overline{M}$ in die Figur aufzunehmen, nicht etwa die daraus gebildeten Mittelwerte. Nur dann wird der durchaus nicht immer symmetrisch in der Mitte des Bildes liegende Punkt der maximalen Häufung den wirklichen Mittelwert darstellen.

Übersichtstabelle mit 314 berechneten Anorthitwinkeln.

In der auf S. 483 wiedergegebenen Übersichtstabelle ist eine große Zahl von Flächenwinkeln des Anorthits in der Art zusammengestellt, wie sie Wülfing und Hörner beim Staurolith durchgeführt haben (20). Unter Zugrundelegung des neugewonnenen Achsenverhältnisses wurden für die 36 häufigeren Flächen des Minerals die Winkel gegen die drei Pinakoide k, M, P, ferner die Winkel in den wichtigsten Zonen berechnet. Jeder angegebene Winkelwert bildet den Schnittpunkt einer vertikalen und einer horizontalen Reihe und stellt den Winkel dar zwischen den beiden am Kopf und am rechten Ende dieser beiden Reihen verzeichneten Flächen. Die nicht ausgefüllten Felder sind Winkel der seltener vorkommenden Flächen und haben keine praktische Bedeutung. Zur rascheren Orientierung sei noch bemerkt, daß die Flächen von links nach rechts und von oben nach unten angeordnet sind in der Reihenfolge: Pinakoide, Längsdomen, Querdomen, Prismen,

Tabelle.

	100 k	010 M	001 P	061 r	021 e	023 θ	013 γ	$0\bar{2}3$ κ	$0\bar{2}1$ n	$0\bar{6}1$ c	201 l	$\bar{2}03$ q	$\bar{1}01$ x	$\bar{2}01$ y	130 f	110 l	$1\bar{1}0$ T	$1\bar{3}0$ z	111 m	241 β	$1\bar{1}1$ a	$1\bar{3}1$ ϱ	$2\bar{4}1$ b	$\bar{1}\bar{1}1$ o	$\bar{1}\bar{1}2$ δ	$\bar{1}\bar{3}1$ π	$\bar{2}\bar{2}1$ u	$\bar{2}\bar{4}1$ v	$\bar{4}\bar{2}1$ d	$\bar{4}\bar{2}3$ i	$\bar{1}11$ p	$\bar{1}31$ V	$\bar{2}21$ g	$\bar{2}41$ w	$\bar{4}21$ μ	$\bar{4}23$ s
k 100		87°30'	63°59.8'	79°21.8'	70°22.8'	64°54.8'	64°9.5'	65°51.2'	73°23.9'	84°39.7'	22°30.2'	98°45.9'	115°25.0'	145°11.3'	57°35.8'	29°2.5'	30°29.8'	62°0.3'	38°17.4'	44°18.5'	38°4.7'	54°2.2'	45°40.1'	114°18.5'	90°26.3'	106°34.7'	135°57.6'	123°15.1'	157°5.5'	127°55.5'	110°56.4'	101°9.4'	132°7.6'	118°13.6'	155°42.7'	125°38.6'
M 010			83°52.3'	18°8.3'	43°10.8'	68°1.8'	76°37.2'	104°30.7'	132°38.7'	161°1.2'	86°40.1'	87°20.0'	88°27.0'	90°37.4'	29°27.2'	58°0.5'	117°32.7'	149°3.2'	68°49.2'	47°33.2'	103°29.2'	130°55.8'	127°50.6'	115°11.4'	102°26.4'	145°42.4'	122°37.6'	141°46.3'	109°11.0'	105°27.3'	62°46.6'	33°19.2'	58°16.0'	38°42.7'	74°19.7'	73°22.8'
P 001				67°33.9'	42°41.4'	17°50.4'	9°15.0'	18°38.5'	46°46.5'	75°9.0'	41°29.6'	34°46.1'	51°25.2'	81°11.5'	73°56.1'	65°57.8'	69°21.0'	80°40.2'	33°20.0'	53°12.3'	34°10.3'	52°30.0'	56°59.6'	57°51.1'	30°25.4'	73°5.5'	84°47.2'	87°47.1'	100°10.1'	66°45.4'	54°16.4'	66°18.6'	80°17.1'	81°16.0'	97°50.2'	64°26.4'
r 061					25°2.5'	49°33.5'	58°28.9'	86°22.4'	114°30.4'	142°52.9'				87°50.6'	26°34.8'																	25°44.5'				
e 021						24°31.0'	33°26.4'	61°19.9'	89°27.9'	117°50.4'	55°54.4'	53°28.4'		84°23.7'	38°34.3'	50°14.1'	94°9.2'		35°2.0'	29°34.3'				85°40.0'				120°30.1'	110°9.2'		44°12.1'	32°28.1'	61°44.5'	50°34.6'	84°49.9'	60°36.5'
θ 023							8°35.4'	36°28.0'	64°36.9'	92°59.4'																										
γ 013								27°53.5'	56°1.5'	84°24.0'																										
κ $0\bar{2}3$									28°8.0'	56°30.5'																										
n $0\bar{2}1$										28°22.5'	59°46.8'	55°7.5'		83°3.5'		94°58.3'	53°16.7'	41°44.6'			38°41.7'	21°57.0'	31°47.6'	45°18.0'	37°30.5'	35°6.5'	62°33.7'	52°57.5'	83°41.6'	60°56.6'	84°47.6'			117°14.1'	107°20.0'	
c $0\bar{6}1$														86°32.3'				27°52.1'								26°25.6'										
l 201												76°15.7'	92°54.8'	122°41.1'		35°11.5'	38°14.8'		20°52.6'	38°30.6'	21°5.1'		41°47.0'			94°53.3'		172°44.5'				88°22.5'		106°29.0'		
q $\bar{2}03$													16°39.1'	46°25.4'	92°2.7'			96°52.3'						32°11.6'	17°37.0'			67°17'			29°40.1'			62°6.6'		
x $\bar{1}01$														29°46.3'										26°45.8'		57°16.7'					26°9.4'	55°6.5'				
y $\bar{2}01$															114°25.4'	134°37.8'	136°20.2'	114°24.4'		113°58.0'		105°0.5'	114°51.1'	37°45.5'		60°6.7'	32°0.2'	51°8.9'	25°45.5'	22°6.9'	40°11.6'	62°6.1'	32°21.4'	51°54.7'	24°16.5'	23°47.2'
f 130																28°33.3'	88°5.5'	119°36.0'						124°14.5'		147°16'		159°4.4'				52°19.3'				
l 110																	59°32.2'	91°2.7'	32°37.8'	20°39.8'	56°16.6'			123°48.9'	96°23.2'	130°4.8'	150°45.0'	147°55.8'	160°23.5'		94°26.2'					110°50.6'
T $1\bar{1}0$																		31°30.5'	59°7.2'		35°40.7'	31°19.7'	21°19.1'	98°34.7'						114°13.3'	123°37.4'	126°37.3'	149°31.1'	144°43.8'	160°36.7'	
z $1\bar{3}0$																						25°10.2'			79°15.3'	54°17.7'					126°32.6'	146°58.8'		158°58.9'		
m 111																					34°40.0'	62°6.6'		91°11.6'	65°45.4'		118°7.2'				72°39.0'	67°30.1'		85°36.6'		
β 241																							80°17.4'					140°59.6'	139°43.5'		73°46.6'			73°54.8'		90°10.8'
a $1\bar{1}1$																						27°26.6'		76°13.8'		75°43.2'		91°39.2'			88°26.7'		114°27.4'			
ϱ $1\bar{3}1$																							9°50.6'	67°15.0'		52°32.5'				82°53.6'		118°48.6'			129°17.0'	
b $2\bar{4}1$																								77°56'				77°26.8'		92°44.2'				138°13.6'	139°7.6'	
o $\bar{1}\bar{1}1$																									27°25.7'	30°31.0'	26°56.1'	34°50.1'		15°38.6'	52°55.0'	81°52.2'			62°2.0'	
δ $\bar{1}\bar{1}2$																											54°21.8'	.			47°17.1'			79°43.6'		
π $\bar{1}\bar{3}1$																												17°51.0'			83°26.0'	112°23.2'				
u $\bar{2}\bar{2}1$																												18°8.7'	21°7.9'				64°21.6'	83°54.9'		
v $\bar{2}\bar{4}1$																																	83°30.3'	103°3.6'		
d $\bar{4}\bar{2}1$																														33°24.7'	65°57.1'				34°51.3'	49°32.7'
i $\bar{4}\bar{2}3$																																			46°23.4'	32°4.5'
p $\bar{1}11$																																28°57.2'	26°0.7'	32°36.5'		16°24.4'
V $\bar{1}31$																																		18°6.5'		
g $\bar{2}21$																																		19°33.5'	23°5.1'	
w $\bar{2}41$																																				
μ $\bar{4}21$																																				33°25.5'
s $\bar{4}23$																																				

314 Winkel des vesuvischen Anorthits berechnet aus dem Achsenverhältnis:

$a:b:c = 0.63523:1:0.55048$

$\alpha = 93°\ 9.5'$

$\beta = 115°\ 52.6'$

$\gamma = 91°\ 16.4'.$

Pyramiden der Oktanten vorne oben rechts, vorne oben links, hinten oben links, hinten oben rechts.

Spezifisches Gewicht.

Zur Identifizierung des Materials wurde von fünf Stufen das spezifische Gewicht des Anorthits bestimmt. Die Untersuchung erfolgte in Thouletscher Lösung bei 16° C. mit höchstens kubikmillimetergroßen Körnchen, die vorher unter dem Mikroskop auf ihre Reinheit geprüft worden waren. Die Resultate sind in Tabelle VII vereinigt. Abgesehen von dem etwas kleineren Wert der Stufe 1 stimmen die erhaltenen spezifischen Gewichte mit den Schmidtschen Daten (17) recht gut überein. Als Mittel aus allen fünf Beobachtungen ergibt sich:

$$2{,}760 \pm 0{,}003.$$

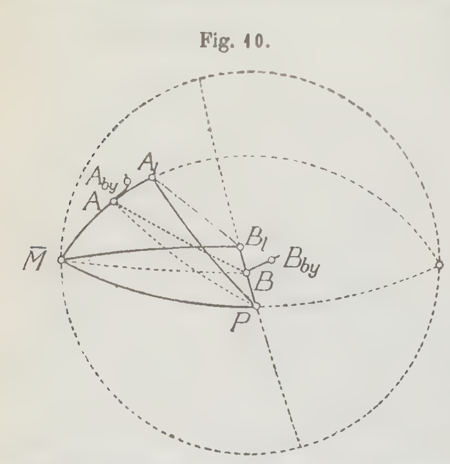
Tabelle VII.

	Stufe 1	Stufe 2	Stufe 3	Stufe 4	Stufe 5
Nahezu alles fällt bei	2,752	2,754	2,754	2,758	2,756
Die Mehrzahl schwebt	2,757	2,762	2,759	2,760	2,762
Nahezu alles steigt bei	2,762	2,765	2,762	2,764	2,766

Optische Untersuchungen.

Die Ermittlung der Lage der optischen Achsen und damit der ganzen optischen Orientierung ist beim Anorthit insofern außerordentlich bequem, als sich hier die Wülfingsche Methode (19) ohne weitere Präparation anwenden läßt, indem man die Austritte der Achsen A_l und B_l in Luft gegen die Normalen der Spaltflächen $\overline{M}$ und P mißt (Fig. 10) und aus den erhaltenen 4 Werten sowie dem bekannten Winkel $P\overline{M}$ mit Hilfe des der Literatur entnommenen mittleren Brechungsexponenten $\beta = 1{,}584$ sowohl die Winkel von A und B gegen P und $\overline{M}$ als auch den Achsenwinkel AB auf einfache Weise berechnet. Die geringe Abweichung dieses entlehnten von dem später ermittelten genauen β-Werte 1,583 (S. 487) bewirkt hierbei keine wesentliche Änderung in der Lage der optischen Achsen.

Fig. 10.



Der Beobachtung wurden von den untersuchten fünf Stufen 43 Individuen, teils gewachsene Kristalle, teils Spaltstücke unterworfen. In einigen Fällen, wo nur eine P- oder M-Fläche vorhanden war, mußte, um dem Licht den Eintritt zu ermöglichen, eine dazu annähernd parallele Fläche angeschliffen werden. Die Messungen wurden bei Na-Licht und einer Temperatur von 18°—22° C. im Wülfingschen Achsenwinkelapparat vorgenommen und alle Ablesungen mindestens viermal mit Differenzen von nur wenigen Minuten wiederholt. Die für jede Stufe zu einem Mittelwert vereinigten Beobachtungswerte sind in Tabelle VIII, obere Hälfte, die hieraus berechneten Winkel der optischen Achsen gegeneinander und gegen P und $\bar{M}$ in der unteren Hälfte angegeben. Die letzte Kolonne soll nur zur Kontrolle dienen und in den im oberen und unteren Teil für die entsprechenden Stufen kaum voneinander abweichenden Werten die recht gute Übereinstimmung zwischen Beobachtung und Rechnung erkennen lassen. Sie soll ferner zeigen, daß auch hier, trotz ziemlich beträchtlicher Schwankungen, die Häufung der Beobachtungen zu sicheren Mittelwerten geführt hat.

Tabelle VIII.

Stufe	Zahl der untersuchten Kristalle	$P\bar{M}$	$A_l : P$	$A_l : \bar{M}$	$B_l : P$	$B_l : \bar{M}$	$A_l : B_l$ beobachtet
1	12	94°8′	89° 4′	45°11′	34° 7′	84°33′	59°48′
			± 8	± 11	± 20	± 16	± 6
2	9	94 8	88 23	47 5	33 42	84 58	59 4
			± 10	± 9	± 11	± 29	± 7
3	2	94 8	—	—	33 4	84 25	—
					± 18	± 3	
4	8	94 8	88 42	46 38	33 45	84 34	59 14
			± 2	± 29	± 15	± 24	± 1
5	12	94 8	88 48	46 00	33 43	84 29	59 30
			± 18	± 27	± 23	± 28	± 6
		$AB = 2V$	$A : P$	$A : \bar{M}$	$B : P$	$B : \bar{M}$	$A_l : B_l$ berechnet
1		77°22′	91°16′	26°36′	20°44′	88°16′	59°45′
2		77 3	90 52	27 32	20 30	88 31	59 3
3		Keine Berechnung möglich.					
4		77° 5′	91° 4′	27°19′	20°32′	88°16′	59°33′
5		77 11	91 7	27 1	20 31	88°13	59 29
	Mittel	77°10′	91° 5′	27° 7′	20°34′	88°19′	59°27′
		± 12	± 13	± 31	± 10	± 12	± 24

Die etwas größere Abweichung in Stufe 4 erklärt sich in genügender Weise aus der geringen Zahl der Messungen des Winkels $A_l : B_l$, weil sich an dieser Stufe nur zwei Individuen hierfür als geeignet erwiesen.

Die Werte für die einzelnen Stufen weichen so wenig voneinander ab, daß sie sich ohne Zwang zu einem Gesamtmittelwert vereinigen lassen. Schließlich wurden noch in Tabelle IX für alle fünf Stufen die Lagen der optischen Achsen und Bisektrizen in der üblichen Weise durch die Winkel φ und λ ausgedrückt und diese ebenfalls zu einem Gesamtmittelwert zusammengefaßt. Verglichen mit den bisherigen Angaben über den Anorthit (16) sind die Mittelwerte der einzelnen Stufen in beiden Tabellen von einer bemerkenswerten Konstanz, die besonders deutlich für die B-Achse zum Ausdruck kommt.

Tabelle IX.

Stufe	A		B		$\mathfrak{a}$		$\mathfrak{c}$	
	φ	λ	φ	λ	φ	λ	φ	λ
1	— 63,4°	+ 58,7°	— 1,7°	— 6,2°	— 36,3°	+ 12,8°	+ 43,7°	— 32,6°
2	— 62,5	+ 58,1	— 1,5	— 6,2	— 35,7	+ 13,0	+ 43,7	— 33,7
3	—	—	—	—	—	—	—	—
4	— 62,7	+ 58,4	— 1,7	— 6,1	— 36,0	+ 12,9	+ 43,5	— 33,5
5	— 63,0	+ 58,4	— 1,8	— 6,0	— 36,1	+ 12,7	+ 43,5	— 33,1
Mittel	— 62,9° ± 0,5	+ 58,4° ± 0,3	— 1,7° ± 0,2	— 6,1° ± 0,1	— 36,0° ± 0,3	+ 12,9° ± 0,2	+ 43,6° ± 0,1	— 33,2° ± 0,6

Die Brechungsexponenten wurden nach der Methode der Minimalablenkung an zwei Prismen ermittelt, deren Symmetrieebene mit der Ebene der optischen Achsen zusammenfällt und deren brechende Kante senkrecht zur spitzen Bisektrix steht. Um die Prismenflächen derartig zu orientieren, wurde nach der soeben erörterten Methode die Lage der optischen Achsen und Bisektrizen mit Benutzung des Wertes $\beta = 1{,}584$ festgelegt, die Position der Prismenflächen gegen P und $\overline{M}$ unter Annahme eines Prismenwinkels von 60° berechnet und die Flächen mit dem Wülfingschen Schleifdreifuß angeschliffen. Der Fehler in der Flächenlage betrug im Maximum 6′. Entsprechend der Orientierung der Prismen wurden α und γ aus der Beobachtung direkt erhalten, β mit Hilfe des Achsenwinkels $2V$ nach der Formel:

$$\cos V_c = \frac{\alpha}{\beta}\sqrt{\frac{\gamma^2-\beta^2}{\gamma^2-\alpha^2}}$$

berechnet. Das Ergebnis der bei Na-Licht durchgeführten Messungen ist in Tabelle X mitgeteilt. Die für das Prisma II zu 36′ vom Mittelwert (S. 485) gefundene Abweichung des Achsenwinkels bedingt eine Änderung des mittleren Brechungsexponenten um etwa eine Einheit der vierten Dezimale, liegt also noch innerhalb der Fehlergrenze.

Tabelle X.

Prismenwinkel	Brechungsexponenten			Achsenwinkel
	α	β	γ	$2V_c$
Prisma I: 60° 3,0′	1,5746	1,5826	1,5878	102°42′
± 0,2′	± 0,0001	± 0,0001	± 0,0001	
Prisma II: 59° 55,9′	1,5751	1,5830	1,5882	102°14′
± 0,2′	± 0,0002	± 0,0002	± 0,0002	

Chemische Untersuchung.

Über die chemische Zusammensetzung des untersuchten Anorthits wird ein in den Sitzber. d. Heidelb. Akad. d. Wissensch. demnächst erscheinender Aufsatz von Herrn Geh. Hofrat Wülfing eingehender berichten. Vorläufig sei hier nur bemerkt, daß das sorgfältig isolierte, sehr reine Material mit einem spezifischen Gewicht von 2,763 ± 0,004 der Stufe 2 entstammt. Die beiden gut übereinstimmenden, in der Hessischen chemischen Prüfungsstation für die Gewerbe, Darmstadt, von Frau E. Rost-Hoffmann ausgeführten Analysen sind in Tabelle XI, Kolonne 1 und 2, ihre Mittelwerte in

Tabelle XI.

	1.	2.	3.	4.	5.	6.
SiO_2	43,32	43,36	43,34	43,34	43,40	99,3 % An.
Al_2O_3	35,19	35,43	35,31	35,73	35,78	94,7 »
Fe_2O_3	0,61	0,69	0,65			
CaO	19,96	19,90	19,93	20,16	20,19	100 »
MgO	0,19	0,15	0,17			
Na_2O	0,40	0,38	0,39	0,63	0,63	94,4 % An.
K_2O	0,40	0,32	0,36			
H_2O	0,24	0,18	0,21	—	—	—
	100,31	100,41	100,36	99,86	100,00	97,1 % An.

Kolonne 3 angegeben. In Kolonne 4 ist für den Mittelwert Eisenoxyd mit Tonerde, Magnesia mit Kalk, Kali mit Natron vereinigt und der Wassergehalt außer Acht gelassen. Die Umrechnung auf die Summe 100 ergibt die Werte unter 5, aus denen sich für die einzelnen Komponenten die unter 6 angeführten Anorthit-Molekularprozente berechnen. Man kann hiernach sagen, der Anorthit vom Vesuv bestehe aus 97,1 % ± 2,9 % An.

Ergebnisse.

Die allgemein für den Anorthit angenommenen morphologischen Konstanten stützen sich fälschlich auf Marignac-Descloizeauxs Messungen. In Wirklichkeit sind sie aus Kokscharows Achsenkreuz auf die jetzige

Stellung umgerechnet und weichen von dem aus den Marignacschen Werten erhaltenen Achsenverhältnis etwas ab. Die Untersuchung an 12 Kristallen erwies die Notwendigkeit, beide Achsenverhältnisse durch ein drittes zu ersetzen, das dem von Zambonini aufgestellten sehr nahe kommt und dessen Größe in beträchtlichem Maße von der Wahl der Fundamentalwinkel abhängt. Der für den Spaltwinkel *PM* an zahlreichen Individuen gefundene Wert von 85°52,0′ ist größer als der Marignacsche und liegt etwa in der Mitte zwischen diesem und dem Zamboninischen Wert. Dieser Wert für *PM* stimmt auch mit den Schmidtschen Daten recht gut überein, wenn man berücksichtigt, daß Ed. Schmidt an den drei von ihm untersuchten Stufen einmal 85°50′ und zweimal 85°53′ fand. Er ließ sich aber wohl durch die älteren Messungen bestimmen, dem Wert 85°50′ den Vorzug zu geben. Das spezifische Gewicht wurde übereinstimmend mit den Schmidtschen Untersuchungen zu 2,760 ± 0,003 gefunden, ist also etwas höher als das bisher für das Mineral angegebene. Die Lage und der Winkel der optischen Achsen wurden an 43 Individuen, die Brechungsexponenten an zwei Prismen neu ermittelt. Die chemische Analyse ergab einen Anorthitgehalt von 97,1%.

Vorliegende Arbeit wurde im Heidelberger Min. Petr. Institut auf Anregung und unter Leitung von Herrn Geh. Hofrat Wülfing durchgeführt. Auch auch an dieser Stelle spreche ich meinem hochverehrten Lehrer für die mir jederzeit zu Teil gewordenen wertvollen Ratschläge und die bereitwillige Unterstützung meinen herzlichsten Dank aus.

XXIII. Die kristallographische Untersuchung der stereoisomeren Phenyl-α-brom-β-oxypropionsäuren und ihrer optisch aktiven Komponenten.

Von

E. Berner in Trondhjem.

(Mit 3 Textfiguren.)

Vor einigen Jahren stellten C. N. Riiber und ich die beiden stereoisomeren Phenyl-β-brom-α-oxypropionsäuren, $C_6H_5.CHBr.CHOH.COOH$, und ihre optisch aktiven Komponenten dar[1]). Bei der kristallographischen Untersuchung dieser Verbindungen, die ich damals unternahm[2]), hatte sich eine genaue Übereinstimmung der kristallographischen Konstanten der isomeren Säuren herausgestellt, die ein besonderes Interesse verdient, da diese Isomeren auch chemisch eine große Ähnlichkeit zeigen.

Da es Riiber und mir in der letzten Zeit[1]) gelang, eine neue, mit der früher bekannten Phenyl-α-brom-β-oxypropionsäure, $C_6H_5.CHOH.CHBr.COOH$, vom Schmelzpunkt 125°, stereoisomere Säure vom Schmelzpunkt 69° darzustellen, habe ich es für wünschenswert gehalten auch diese Säuren und ihre optisch aktive Komponenten einer vergleichenden kristallographischen Untersuchung zu unterwerfen.

Um die Beschreibung der Säuren zu erleichtern, wird in dem Nachfolgenden die früher bekannte als die hochschmelzende, die neue als die niedrigschmelzende Säure bezeichnet.

Die hochschmelzende Säure ist schon von Haushofer[3]) kristallographisch beschrieben.

Während der Arbeit mit dieser Säure hat es sich herausgestellt, daß sie dimorph ist, also in zwei kristallographisch verschiedenen Formen auf-

---

1) Ber. d. chem. Gesellschaft **54** (1921).

2) E. Berner, A crystallographic investigation of some organic acids. Kristiania Vid. Selskabs Skr. I M. N. Kl. 1919, Nr. 4.

3) Zeitschr. f. Kristall. 1883, **7**, 274.

tritt. Außer der früher bekannten monoklinen Form existiert eine rhombische. Die monokline Form, die bei gewöhnlicher Temperatur stabil ist, nenne ich die α-Modifikation, die rhombische, labile Form die β-Modifikation. Der Schmelzpunkt der β-Modifikation liegt bei 126,5°.

Daß die zwei Kristallarten wirklich dimorph sind, geht aus den folgenden Versuchen hervor.

Läßt man eine Lösung der Säure in Chloroform langsam eindunsten, so fallen immer Kristalle der stabilen Modifikation aus. Stellt man dagegen eine konzentrierte Lösung der Säure in Chloroform dar und trägt dafür Sorge, daß jede Spur der α-Modifikation gelöst ist, kühlt mit Wasser und impft mit β-Kristallen, so erhält man in 5 bis 10 Minuten eine reichliche Kristallisation der β-Modifikation. Diese muß augenblicklich von der Mutterlauge entfernt werden, da beim weiteren Stehen auch die α-Modifikation auskristallisiert. Wenn man die Mutterlauge nicht entfernt, so beobachtet man, wie die zuletzt ausgeschiedenen α-Kristalle wachsen, während die β-Kristalle in Lösung gehen. Man erhält also dann nur α-Kristalle.

Ich habe die Umwandlung der labilen in die stabile Modifikation untersucht, indem ich die Löslichkeit der beiden Modifikationen bestimmte. Die Löslichkeit der labilen Modifikation ist, wie zu erwarten, größer als die der stabilen. Um die zahlenmäßige Größe ihrer Löslichkeit festzustellen, muß man die feingepulverte Säure kurze Zeit mit dem Lösungsmittel schütteln, rasch von Ungelöstem filtrieren und die Konzentration der Lösung, z. B. durch Eindunsten, bestimmen. Bei längerem Schütteln nimmt die Menge der gelösten Säure ab, indem diese als α-Modifikation auskristallisiert. Nach genügend langem Schütteln ist die Umwandlung vollständig, und die Konzentration der Lösung ist dieselbe, als wenn man die α-Modifikation mit dem Lösungsmittel geschüttelt hätte. Die ausgeschiedenen Kristalle sind deutlich als α-Kristalle zu erkennen.

Die Resultate der Löslichkeitsbestimmungen sind folgende:

α-Modifikation vom Schmelzpunkt 125°.

100 g Chloroform lösen bei 20° C. 0,30 g Säure.

β-Modifikation vom Schmelzpunkt 126,5°.

Nach Schütteln	in	$\frac{1}{4}$ Stunde:	100 g	Chloroform	lösen	bei	20° C.	0,63 g	Säure,
»	»	» 1 »	100 »	»	»	»	»	0,66 »	»
»	»	» 1 Tag:	100 »	»	»	»	»	0,32 »	»
»	»	» 2 Tage:	100 »	»	»	»	»	0,30 »	»

Die Umwandlung ist somit in zwei Tagen beendigt.

Bei Kristallisationsversuchen bei höheren Temperaturen (30°, 40°, 50° und 60°) erhielt ich nur α-Kristalle, und im Kristallisationsmikroskop konnte ich, beim Steigen der Temperatur bis zum Schmelzpunkt, keinen Umwand-

lungspunkt feststellen. Die α- und die β-Modifikation sind also als monotrope Körper zu bezeichnen.

Die stereoisomere, niedrigschmelzende Phenyl-α-brom-β-oxypropionsäure, deren Schmelzpunkt bei 69° liegt, kristallisiert in rhombischen Kristallen, die denjenigen der β-Modifikation vom Schmelzpunkt 126,5°, sowohl im Habitus wie im Kohäsions- und optischen Verhalten, sehr ähneln. Die Vergleichung der monoklinen α-Modifikation, Schmelzpunkt 125°, mit Kristallen der Säure, Schmelzpunkt 69°, erweist dagegen keine Ähnlichkeiten in kristallographischer Hinsicht.

Wie bei der kristallographischen Vergleichung isomorpher Körper, muß man also auch bei der Vergleichung isomerer Verbindungen darauf achten, daß die kristallographisch korrespondierenden Modifikationen vorliegen.

Hochschmelzende, razemische Phenyl-α-brom-β-oxypropionsäure

$C_6H_5 . CHOH . CHBr . COOH.$

α-Modifikation, Schmelzpunkt 125° C.

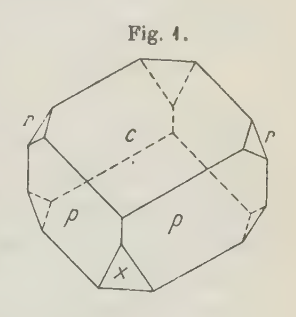
Spez. Gewicht (bestimmt nach der Schwebemethode) 1,697.

Symmetrieklasse: monoklin-prismatisch.

$$a : b : c = 1,0099 : 1 : 1,1875; \quad \beta = 126° 45'.$$

(Nach Haushofer ist das Achsenverhältnis und der Achsenwinkel: $a : b : c = 1,0228 : 1 : 1,1843$ und $\beta = 126° 26'$.)

Fig. 1.



Folgende Formen treten auf: $c\{001\}$, $p\{110\}$, $r\{011\}$ und $x\{\bar{2}01\}$. Die Kristalle sind aus der Lösung der Säure in Chloroform erhalten; sie sind meist regelmäßig, wie in Fig. 1, augebildet.

Die Spaltbarkeit ist vollkommen parallel $c(001)$.

Die Winkelmessungen ergaben:

Winkel:	n	Grenzen:	Mittel:	Berechnet:	Haushofer beobachtet:
(001) : (011)	14	42° 44'—44° 18'	43° 35'*	—	43° 36'
(001) : (110)	22	61 12 —63 42	62 14 *	—	62 42
[$\bar{1}$00] : [$\bar{1}$10]	22	43 49 —45 26	44 13 *	—	—
(001) : ($\bar{2}$01)	4	77 26 —77 52	77 39	77° 44'	—

Ebene der optischen Achsen ist $b(010)$. Die erste positive Mittellinie liegt im stumpfen Winkel β.

β-Modifikation, Schmelzpunkt 126,5° C.

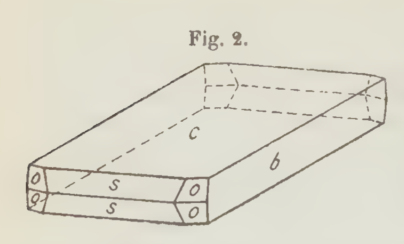
Spez. Gewicht 1,691.

Krystallsystem: rhombisch.

Symmetrieklasse wahrscheinlich bipyramidal.

$a:b:c = 0{,}7067 : 1 : 1{,}2963.$

Fig. 2.



Die Kristalle (aus Chloroform) sind tafelförmig nach der Fläche $c(001)$ ausgebildet (siehe Fig. 2).

Folgende Formen treten auf: $b\{010\}$, $c\{001\}$, $s\{101\}$, $o\{111\}$, $i\{221\}$ und $\{041\}$.

Spaltbarkeit gut nach $c(001)$.

Die Winkelmessungen ergaben:

Winkel:	n	Grenzen:	Mittel:	Berechnet:
(001):(101)	11	61°13′—61°42′	61°24′*	—
(001):(221)	8	77 11 —77 37	77 27 *	—
(001):(010)	8	89 51 —90 7	89 58	90° 0′
(001):(111)	1	—	65 52	66 0
(001):(041)	2	78 58 —79 4	79 1	79 5
[100]:[110]	4	55 8 —55 37	55 19	54 45
[100]:[010]	7	89 48 —90 11	90 2	90 0

Die Ebene der optischen Achsen ist $b(010)$; erste positive Mittellinie die c-Achse. Achsenwinkel groß.

Optisch aktive Phenyl-α-brom-β-oxypropionsäure, Schmelzpunkt 119° C.

Da die linksdrehende Säure sehr schwer zu reinigen war, gelang es nicht, gute Kristalle von dieser Säure zu erhalten. Die Messungen sind deshalb an Kristallen der Rechtssäure vorgenommen; jedoch wurden als Kontrolle einige Winkel an der Linkssäure gemessen.

Spez. Gew. 1,736.

Symmetrieklasse: monoklin-sphenoidisch.

$a:b:c = 0{,}635 : 1 : 0{,}697; \quad \beta = 104°38'.$

Die Säure kristallisiert aus Chloroform in nach der c-Achse verlängerten Säulen. Die auftretenden Formen sind $a\{100\}$, $m\{110\}$, $p\{120\}$, $r\{102\}$, $\varrho\{\bar{1}02\}$ und einige hemiëdrische Flächen, die aber so schlecht ausgebildet waren, daß sie nicht gemessen werden konnten.

Spaltbarkeit gut nach $a(100)$, wenig gut nach $c(001)$.

Die Resultate der Winkelmessungen sind:

Winkel:	n	Grenzen:	Mittel:	Berechnet:	Beobachtet an d. l-Säure:
(100):(110)	12	31° 8′—31°59′	31°33′*	—	—
(100):(102)	4	49 5 —51 11	50 21 *	—	50°25′
($\bar{1}$00):($\bar{1}$02)	6	72 49 —73 16	72 57 *	—	—
(100):(120)	20	50 2 —51 36	50 52	50°51′	50 47

Ebene der optischen Achsen ist $b(010)$. Die eine der optischen Achsen ist fast senkrecht auf $a(100)$.

Die inaktive (α- wie β-Modifikation) und die optisch aktive Säure bewirken eine gegenseitige Erniedrigung des Schmelzpunkts. Der Schmelzpunkt einer Mischung von 50% inaktiver (α- oder β) und 50% optisch aktiver Säure ist niedriger (etwa 116°) als der Schmelzpunkt jeder der reinen Säuren.

Eine gesättigte Lösung der inaktiven Säure in Chloroform ist nicht der optisch aktiven Säure gegenüber gesättigt (läßt sich nicht für die α-Modifikation feststellen).

Die inaktive Säure ist also als eine echt razemische Verbindung anzusehen.

Niedrigschmelzende, razemische Phenyl-α-brom-β-oxypropionsäure $C_6H_5.CHOH.CHBr.COOH$, Schmelzpunkt 69°.

Spez. Gewicht 1,724.

Kristallsystem: rhombisch.

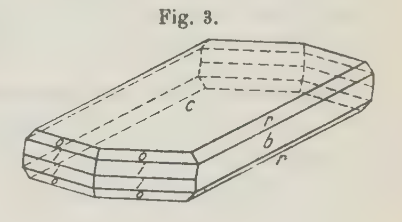
Symmetrieklasse wahrscheinlich bipyramidal.

$$a:b:c = 0{,}6602:1:1{,}2694.$$

Diese Säure kristallisiert aus Chloroform in wohl ausgebildeten, nach $c(001)$ tafelförmigen Kristallen (siehe Fig. 3).

Die auftretenden Formen sind: $b\{010\}$, $c\{001\}$, $r\{011\}$, $\varrho\{012\}$, $o\{111\}$ und $i\{221\}$.

Fig. 3.



Spaltbarkeit gut nach $c(001)$.

Die Winkelmessungen ergaben:

Winkel:	n	Grenzen:	Mittel:	Berechnet:
(001):(221)	33	77° 1′—78° 9′	77° 45′*	—
[100]:[110]	10	55 56 —57 21	56 34 *	—
(001):(010)	5	89 47 —90 14	90 0	90° 0′
(001):(111)	13	66 32 —67 39	66 59	66 32
(001):(011)	6	51 40 —52 20	51 59	51 46
(001):(012)	3	32 4 —33 6	32 36	32 24

Ebene der optischen Achsen ist $b(010)$. Erste positive Mittellinie ist die a-Achse.

Rechtsdrehende Phenyl-α-brom-β-oxypropionsäure, Schmelzpunkt 97°.

Bei der Kristallisation dieser Säure aus der Lösung in Chloroform oder Benzol erhält man sie als dünne, seidenglänzende, zusammengefilterte Nadeln. Als ich die Säure in Methylal löste und Benzol zusetzte, erhielt ich einmal einige ziemlich wohl ausgebildete Kristalle, die gemessen werden konnten.

Symmetrieklasse: monoklin-sphenoidisch.

$$a:b:c = 1{,}1055:1:0{,}8749;\quad \beta = 113^\circ 2'.$$

Folgende Formen treten auf: $a\{100\}$, $c\{001\}$, $p\{210\}$ und $q\{0\bar{1}1\}$.

Spaltbarkeit sehr gut nach $c(001)$.

Die Winkelmessungen ergaben:

Winkel:	n	Grenzen:	Mittel:	Berechnet:
(100) : (001)	9	66°28′—67°24′	66°58′*	—
(100) : (210)	4	28 51 —26 43	26 10 *	—
[001] : [011]	1	—	48 49 *	—
(001) : (210)	3	68 6 —70 0	69 29	69°26′
(100) : (0$\bar{1}$1)	1	—	72 6	72 15
[010] : [120]	3	27 7 —29 5	28 6	28 6

Ebene der optischen Achsen ist $b(010)$. Die eine der optischen Achsen ist fast senkrecht auf der Fläche $c(001)$.

Die inaktive Säure vom Schmelzpunkt 69° ist eine echt razemische Verbindung, denn die inaktive und die aktive Säure bewirken eine gegenseitige Erniedrigung des Schmelzpunkts, und die gesättigte Lösung der inaktiven Säure ist der optisch aktiven Säure gegenüber nicht gesättigt.

Organisch-chemisches Institut der Technischen Hochschule, Trondhjem.

XXIV. Über Lauephotogramme und Struktur von Zinkit.

Von

G. Aminoff in Stockholm.

(Mit 5 Figuren im Text.)

Angewendete Bezeichnungen:

$|S|^2$ = Strukturfaktor,
r = Ordnung der Interferenzen,
$\Delta_{hi\bar{k}l}$ = Flächeninhalt der Elementarparallelogramme von $hi\bar{k}l$,
J_λ = Primärintensität der Wellenlänge λ,
$\frac{\vartheta}{2}$ = Glanzwinkel,
$d_{hi\bar{k}l}$ = Schichtabstand von $hi\bar{k}l$,
ϱ = Poldistanz.

Rinne machte schon früh auf das interessante Verhältnis aufmerksam, daß einfach zusammengesetzte Verbindungen von rhomboedrischer, trigonaler und hexagonaler Symmetrie sich auf drei Typen verteilen lassen, nämlich den Magnesiumtyp mit $a:c \sim 1:1,6$, den Arsentyp mit $a:c \sim 1:1,3$ und den Quarztyp mit $a:c \sim 1:1,1$.

Es muß die Ermittlung, inwieweit der Übereinstimmung im Achsenverhältnis und in Symmetrie auch Ähnlichkeiten in der Atomanordnung entsprechen, als eine wichtige Aufgabe für die Kristallstrukturforschung betrachtet werden. Daß sowohl in der Magnesium- als der Arsengruppe das Elementarparallelepiped teils Γ_{rh}, teils Γ_h ist, haben seither veröffentlichte Untersuchungen gezeigt. Während demnach im Mg-Typ z. B. für Mg[1]) und H_2O[2]) die Translationsgruppe Γ_h bestimmt worden ist, hat sich herausgestellt, daß Graphit[3]) Γ_{rh} besitzt. Im Arsentyp ist Γ_{rh} charakte-

---

1) Physical Review, 1917, S. 661.
2) Centralbl. für Mineralogie, 1919, S. 213.
3) Physikal. Zeitschrift 18 (1917), S. 291.

ristisch für Fe_2O_3 und Al_2O_3[1]), während $Mg(OH)_2$ und $Mn(OH)_2$ hexagonales Elementarparallelepiped[2]) besitzen.

Ein besonderes Interesse scheint dem Verf. mit den Verbindungen ZnO und AgJ verknüpft zu sein, da hier nicht nur die Achsenverhältnisse einander nahe liegen, sondern auch die Symmetrieklasse aller Wahrscheinlichkeit nach dieselbe ist, während noch hinzukommt, daß die für diese Verbindungen charakteristische Hemimorphie bei beiden Substanzen stark ausgeprägt ist. Was die Struktur des Zinkoxyds anbelangt, so liegt eine Untersuchung von W. L. Bragg [3])vor, während AgJ noch nicht Gegenstand einer Untersuchung gewesen ist. Da es, um sichere Ausgangspunkte bei der Kristallstrukturforschung zu erhalten, von Wichtigkeit sein dürfte, dieselbe Substanz mit verschiedenen Methoden zu untersuchen, kann eine Erörterung der Durchrechnung des Lauediagrammes von ZnO möglicherweise einiges Interesse besitzen. Dieselbe wird daher nachstehend mitgeteilt. Eine Untersuchung der Struktur von AgJ ist teilweise durchgeführt worden und wird voraussichtlich bald publiziert werden.

Braggs Untersuchung von ZnO[4]) ergab eine Struktur, die in folgender Weise beschrieben werden kann: Elementarparallelepipede Γ_h. Zwei Moleküle im Elementarbereich. Atomkoordinaten (Origo auf einer der trigonalen Achsen, die nicht hexagonale Schraubenachsen sind): Zn-Atome $[[000]]$, $[[\frac{2}{3}\frac{1}{3}\frac{1}{2}]]$, O-Atome $[[00\frac{5}{8}]]$, $[[\frac{2}{3}\frac{1}{3}\frac{1}{8}]]$. Auf orthohexagonales Elementarparallelepiped bezogen sind die Atomkoordinaten (Origo auf einer hexagonalen Schraubenachse): Zn-Atome $[[\frac{1}{3}00]]$, $[[\frac{5}{6}\frac{1}{2}0]]$, $[[\frac{1}{6}\frac{1}{2}\frac{1}{2}]]$, $[[\frac{1}{3}0\frac{1}{2}]]$, O-Atome $[[\frac{1}{3}0\frac{5}{8}]]$, $[[\frac{5}{6}\frac{1}{2}\frac{5}{8}]]$, $[[\frac{1}{6}\frac{1}{2}\frac{1}{8}]]$, $[[\frac{2}{3}0\frac{1}{8}]]$. Diese Struktur hat die Symmetrie C_{6v}. Da keine hexagonale Drehungsachsen vorhanden sind, kommen die beiden Raumsysteme $\mathfrak{C}_{6v}^3$ und $\mathfrak{C}_{6v}^4$ in Frage. Die Lage der Spiegelebenen entscheidet zugunsten von $\mathfrak{C}_{6v}^4$. Symmetriebedingung der Atome ist C_{3v}.

Die röntgenographische Untersuchung wurde jetzt in folgender Weise durchgeführt. Spaltstücke //(0001) wurden durchstrahlt. Material war Zinkit aus Franklin Furnace. Lichtquelle war eine Lilienfeldröhre mit Pt-Antikathode. Die Platten wurden etwa 20 Minuten exponiert. Das Röntgenogramm (Fig. 1) ist vollkommen hexagonal. Sein Symmetrieinhalt ist daher mit folgenden vier Symmetrieklassen vereinbar, nämlich

Dihexagonal-bipyramidale	Klasse	$= D_{6h}$,
» pyramidale	»	$= C_{6v}$,
Hexagonal-trapezoedrische	»	$= D_6$,
Ditrigonal-bipyramidale	»	$= D_{3h}$.

---

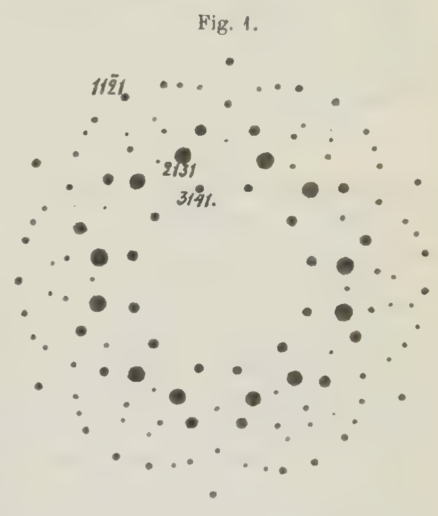
1) Bragg, X-Rays and Crystal Structure.
2) Geol. Fören. Förh. **41** (1919), S. 407.
3) Phil. Magazine. **39** (1919), S. 647.
4) Siehe diese Zeitschrift LVI. Auszüge S. 116. (Hier $+c$-Achse anders gewählt als im nachstehenden.)

Die von **Bragg** bestimmte C_{6v} befindet sich also unter den oben aufgezählten.

Innerhalb eines Radius von 30 mm werden Interferenzflecke, entsprechend folgenden Indizeskombinationen (Achsenverhältnis $c:a = 1{,}608:1$), beobachtet:

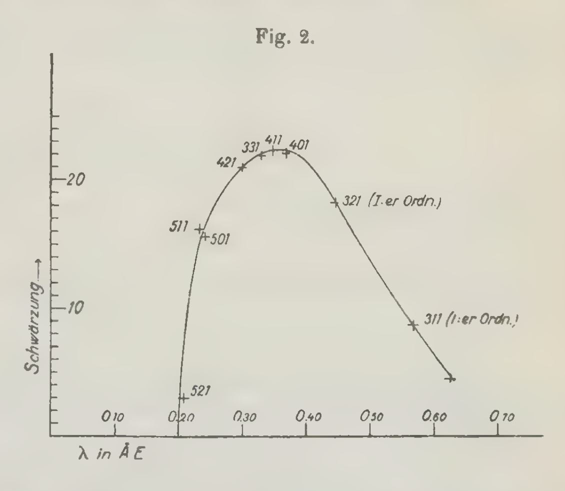
$[40\bar{4}1]$[1]), $31\bar{4}1$, $21\bar{3}1$, $20\bar{2}1$, $11\bar{2}1$, $33\bar{6}2$, $50\bar{5}2$, $41\bar{5}2$, $32\bar{5}2$, $31\bar{4}2$, $43\bar{7}3$, $51\bar{6}3$, $42\bar{6}3$, $50\bar{5}3$.

Fig. 1.



Um aus diesem Interferenzbild Schlußfolgerungen in bezug auf die Dimensionen des Elementarparallelepipeds ziehen zu können, ist in erster Linie Kenntnis von der Energieverteilung in dem angewendeten Licht erforderlich. Zu diesem Zweck ist die in Fig. 2 abgebildete Kurve dargestellt. Sie ist aus einem KCl-Röntgenogramm berechnet, das unter denselben Umständen wie die ZnO-Platten erhalten wurde. Da der Unterschied im Glanzwinkel zwischen den Interferenzflecken, die bei der Berechnung der Kurve angewendet wurden, klein war, dürften mit Rücksicht auf den Grad von Genauigkeit, der in diesem Fall angestrebt wird, $\frac{\vartheta}{2}$ enthaltende Faktoren vernachlässigt werden können. Die Schwärzungsfähigkeit der verschiedenen Wellenlängen ist also berechnet aus der Formel

Fig. 2.



Schwärzung

$$\sim \sum_r \frac{|S|^2}{r^2 \Delta^2} \cdot J_{\lambda/r}, \quad (1)$$

wo der Strukturfaktor $|S|^2$ aus dem Grunde eine Konstante ist, weil die K- und Cl-Ionen dieselbe Elektronzahl besitzen. Die Kurve zeigt ein $\lambda_{\min} \sim 0{,}20$ Å. E.

1) Vgl. unten.

Die Bestimmung der Dimensionen des Elementarparallelepipedes wurde nun in folgender Weise ausgeführt. Die Präparate wurden nicht genau senkrecht gegen die einfallende Strahlung orientiert. Von den sechs, zu einer hexagonalen Pyramide gehörenden, Interferenzflecken, die dem Primärfleck zunächst liegen, müssen dann eventuell einer oder mehrere wegfallen weil die für Reflexion erforderliche Wellenlänge kleiner ist als die kleinste in dem angewendeten Lichte vorhandene. Wie aus der Braggschen Gleichung

$$2d \sin \frac{\vartheta}{2} = \lambda \tag{2}$$

ersichtlich, müssen dann die Flecke wegfallen, die dem Primärfleck zunächst liegen sollten. Durch Messen des Abstandes auf der Platte vom Primärfleck bis zum schwächsten der sechs Flecke (in diesem Fall zu $40\bar{4}1$ gehörend), kann $\frac{\vartheta}{2}$ berechnet werden. Da bei dieser Reflexion eine Wellenlänge wirksam gewesen sein muß, die sehr nahe $\lambda_{\min}$ liegt, kann $2d_{40\bar{4}1}$ approximativ dadurch berechnet werden, daß man in (2) $\lambda = \lambda_{\min}$ setzt. Auf zwei verschiedenen ZnO-Platten mit einem Abstand vom Kristall von bzw. 39,7 mm und 40,6 mm wurde auf diese Weise für den nächsten Fleck von $40\bar{4}1$ bzw. $\frac{\vartheta}{2} = 8^{\circ}\,04{,}5'$ und $\frac{\vartheta}{2} = 8^{\circ}\,10{,}5'$ erhalten. Wird der Mittelwert in (2) eingesetzt, so ergibt sich

$$d_{40\bar{4}1} \sim 0{,}71 \text{ Å. E.}$$

Hieraus können nun die Kanten des Elementarparallelepipeds berechnet werden mit Hilfe der für hexagonales Gitter geltenden Formel

$$d_{hi\bar{k}l} = \frac{a\sqrt{3}}{2\sqrt{h^2 + i^2 + hi + \frac{3}{4}\frac{a^2}{c^2} \cdot l^2}}\,. \tag{3}$$

Hierbei ergibt sich

$$a \sim 3{,}3 \text{ Å. E.}$$

Für 2 Mol. wird berechnet $a = 3{,}22$ Å. E.
» 1 » » » $a = 2{,}55$ »

Das Braggsche Resultat, nämlich 2 Moleküle im Elementarbereich mit dem Achsenverhältnis $c:a$ 1,608 : 1, wird dadurch aus den Lauediagramm bestätigt.

Mittels des vorstehenden Verfahrens erhält man auch eine Kontrolle für das aus der KCl-Platte bestimmte $\lambda_{\min}$. Der aus der Braggschen Struktur berechnete Wert für $d_{40\bar{4}1}$ ist nämlich 0,69 Å. E. Wird dieser in (2) mit den aus den ZnO-Platten erhaltenen kleinsten Glanzwinkeln $8^{\circ}\,04{,}5'$ und $8^{\circ}\,10{,}5'$ eingesetzt, so erhält man

Platte N: o 1 $\lambda_{min} = 0{,}194$ Å. E.

» » 2 $\lambda_{min} = 0{,}196$ »

Aus der KCl-Platte wurde $\lambda_{min} \sim 0{,}20$ Å. E. erhalten. Man muß also hier eigentlich mit einem unbedeutend niedrigeren Wert der kleinsten photographisch wirksamen Wellenlänge rechnen. Für die folgenden Berechnungen wurde indessen der abgerundete Wert 0,20 Å. E. beibehalten.

Seither wurde ohne weiteres angenommen, daß das übliche Achsenverhältnis $a : c = 1 : 1{,}608$ den Kanten des Elementarparallelepipeds entspricht. Dies ist natürlich nicht einwandfrei. 1 : 1,608 kann bedeuten:

1. $a : c, \quad a : 2c, \quad a : \frac{1}{2}c \ldots ma \quad : nc,$

2. $\sqrt{3}a : c, \; \sqrt{3}a : 2c, \; \sqrt{3}a : \frac{1}{2}c \ldots m\sqrt{3}a : nc,$

den beiden Goldschmidtschen Aufstellungen G_1 und G_2 entsprechend. Die Transformation der Bravaisschen Indizes ist $h_1 = h + 2i$, $i_1 = h - i$.

Wie von Groß[1]) bemerkt wurde, ist indessen das richtige Achsenverhältnis daran zu erkennen, daß die Grenzen des »Indizesfeldes« die auf der Platte beobachteten, hieraus berechneten Indizeskombinationen, eng umschließen. Für verschiedene Achsenverhältnisse 1. und 2. kann nun die »Lorentzgrenze« konstruiert werden, die von der Anzahl Moleküle im Elementarparallelepiped unabhängig ist. Es zeigt sich dann, daß das oben angegebene Achsenverhältnis die kleinste Anzahl Lücken im Indizesfelde ($30\bar{3}1$ und $22\bar{4}1$) abgibt. Für 2 Moleküle im Elementarparallelepiped fällt dann keine Indizeskombinaton außerhalb der Wellenlängengrenze.

Das Indizesfeld wird nun durch folgende drei Grenzen bestimmt:

1. Radius auf der Platte = 30 mm,
2. $\lambda_{min} = 0{,}20$ Å. E.,
3. $\Delta^2_{max} = 40$.

Ad 3. Δ^2 wird bezeichnet aus der Formel

$$\Delta^2 = \left(h^2 + i^2 + hi + \frac{3}{4}\frac{a^2}{c^2} \cdot l^2\right) a^2c^2. \tag{4}$$

Da die mit dem größten Elementarparallelogramm reflektierende Atomschicht $43\bar{7}3$ mit $\Delta^2 = 39{,}6$ ist[2]), wurde als Grenze der Wert 40 im Nenner des Lorentzfaktors angenommen.

Innerhalb dieser Grenzen liegen alle auf der Platte beobachteten Indizeskombinationen mit Ausnahme von $40\bar{4}1$, da nämlich seine wirksame Wellenlänge bei einem richtig orientierten Präparat = 0,185 Å. E. wird. Vgl. hierüber oben. Dagegen fehlen auf der Platte die Flecke $22\bar{4}1$ und $30\bar{3}1$, welche innerhalb des Indizesfeldes liegen. (Vgl. Fig. 3.)

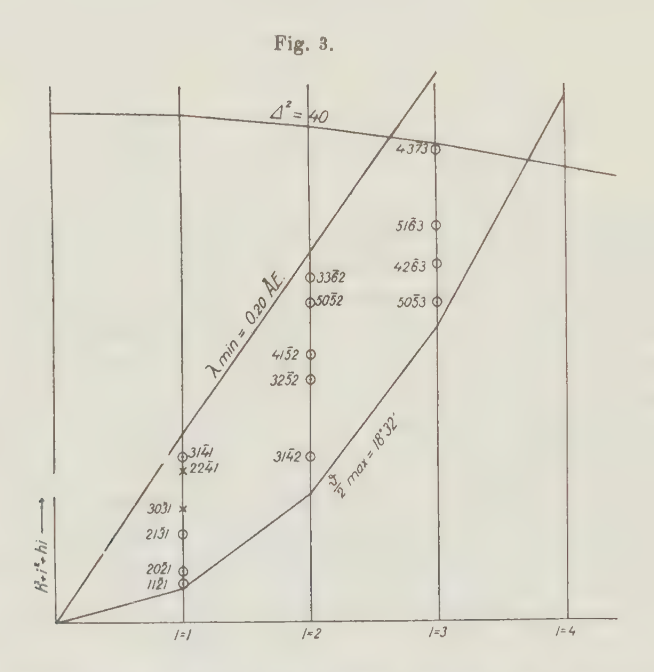
1) Centralblatt für Mineralogie usw. 1919, S. 213.

2) Für $ac = \Delta_{10\bar{1}0} = 1$.

Das Lauediagramm hat also bisher in bezug auf die Struktur des Zinkoxyds folgendes Resultat ergeben: Hexagonales Elementarparallelepiped mit dem Achsenverhältnis 1 : 1,608; zwei Moleküle ZnO im Elementarbereich, dessen Dimensionen dann sind (Dichte = 5,78):

$$a = 3,22 \text{ Å. E.,}$$
$$c = 5,20 \quad »$$

Fig. 3.



Die Bestimmung der Lagen der Atome innerhalb des Elementarparallelepipeds muß nun in derselben Weise geführt werden wie bei der Debyeschen Methode; sie gründet sich also auf einen Vergleich zwischen der photographischen Schwärzung, die den verschiedenen Interferenzflecken zukommt und der für die abgelenkten Strahlen berechneten Intensität. Dieses Verfahren setzt natürlich voraus, daß wenigstens mittelstarke Schwärzungen proportional zu den Intensitäten gesetzt werden können.

Bei der Berechnung der Intensitäten der reflektierenden Strahlen sind nun in erster Linie folgende Faktoren zu berücksichtigen, nämlich

1. Primärintensität für verschiedene Wellenlängen in dem angewendeten Lichte,
2. Lorentzfaktor,
3. Strukturfaktor.

Den Glanzwinkel enthaltende Faktoren dürfen vernachlässigt werden, da nämlich aus der Schwärzung in Flecken auf größerem Abstand vom

Primärfleck als 30 mm oder kleinerem als 11,5 mm keine Schlußfolgerungen gezogen werden.

Ad 1. Die Wellenlängen werden berechnet aus der Formel

$$\lambda = \frac{2c \cdot \sin^2 \frac{\vartheta}{2}}{l} \text{ Å. E.} \qquad (5)$$

Hierbei ist

$$\operatorname{tg}\left(90^\circ - \frac{\vartheta}{2}\right) = \operatorname{tg}\varrho = p_0 \sqrt{p^2 + q^2 + pq},$$

$$p_0 = \frac{2}{\sqrt{3}} \times 1{,}608 = 1{,}857,$$

$$v = h : l, \quad q = i : l.$$

Die Gleichung (5) gilt exakt nur bei Durchstrahlung parallel der c-Achse. Ist das Präparat schräg orientiert, so wird für jeden Fleck das zugehörige λ aus (3) und (4) berechnet. Dieser Sachverhalt kann zu einer weiteren Kontrolle für die Bestimmung der Anzahl der Moleküle im Elementarparallelepiped dienen. Für $21\bar{3}1$ z. B., dessen Schwärzung hauptsächlich von Spiegelung in der 1. Ordnung herrührt, wird λ in der 1. Ordnung bei einem Molekül im Elementarparallelepiped zu 0,327 Å. E., bei zwei Molekülen zu 0,414 Å. E. berechnet. Da diese beiden Werte zu beiden Seiten des Maximums der Schwärzungskurve liegen, werden also bei Alternative I (1 Mol. die $21\bar{3}1$-Flecke, die weiter vom Primärfleck liegen, stärkere Schwärzung besitzen als die, welche näher liegen, bei Alternative II (2 Mol.) umgekehrt. Auf den Platten 1 und 2, wo das Präparat etwas schräg orientiert war, konnte deutlich beobachtet werden, daß weiter vom Primärfleck liegende $21\bar{3}1$-Flecke schwächer waren, d. h. daß Alternative II realisiert war. Für $31\bar{4}1$ mit $\lambda = 0{,}227$ Å. E. bei zwei Molekülen im Elementarparallelepiped kann weiter beobachtet werden, daß weiter vom Primärfleck liegende Flecke stärker sind als näher liegende. Dieses Verhältnis ist leicht zu verstehen, wenn die Schwärzungskurve berücksicht wird. Eine unbedeutend größere Wellenlänge muß eine stark vermehrte Schwärzung zuwegebringen. Für ein Molekül wird dagegen $\lambda_{31\bar{4}1} = 0{,}179$ Å. E. berechnet. Eine Interferenz von $31\bar{4}1$ würde also, bei einem Molekül im Elementarparallelepiped, auf der Platte nicht sichtbar gewesen sein, welche Tatsache schon für eine Entscheidung zugunsten der Alternative II (2 Mol.) ausreichend ist.

Ad 3. Der Strukturfaktor soll vor allem die Eigenschaft besitzen $= 0$ in der 1. Ordnung für die Atomschichten $22\bar{4}1$ und $30\bar{3}1$ zu sein.

Es gilt also in einem hexagonalen Elementarparallelepiped zwei Moleküle ZnO so zu plazieren, daß einerseits die Symmetrie C_{6v} erhalten wird, andererseits der Strukturfaktor die oben angegebene Eigenschaft erhält.

Nach Niggli[1]) sind nun zweizählige Lagen (orthohexagonal: vierzählige) zu finden: innerhalb $\mathfrak{C}_{6v}^1$ an den dreizähligen Drehungsachsen, innerhalb $\mathfrak{C}_{6v}^2$ an den sechszähligen Drehungsachsen, innerhalb $\mathfrak{C}_{6v}^3$ an den sechszähligen Schraubenachsen und innerhalb $\mathfrak{C}_{6v}^4$ an allen Achsen, welche dreizählige Drehungsachsen sind. Es stellt sich nun heraus, daß nur $\mathfrak{C}_{6v}^4$ angehörende Strukturen die festgestellten Bedingungen erfüllen, und zwar gibt es zwei Möglichkeiten, nämlich:

1. Zwei »innenzentrierte« hexagonale Gitter, in der Richtung der c-Achse gegeneinander verschoben. Dies ist die von Bragg (l. c.) gegebene Deutung. In diesem Vorschlag sind keine Atome auf den sechszähligen Schraubenachsen gelegen (Fig. 4).

2. Die Atome der einen Art auf den sechszähligen Schraubenachsen gelegen. Die Atome der andern Art wie in 1. Dieser Vorschlag gewährt natürlich zwei Möglichkeiten, nämlich 2a (Fig. 5) mit den O-Atomen auf den hexagonalen Achsen und 2b mit den Zn-Atomen auf den hexagonalen Achsen. Es kann nun schon hier betont werden, daß 2b sich durchaus nicht mit der Intensitätsverteilung auf der Platte vereinigen läßt, so weit es sich um andere Flecke als $22\bar{4}1$ und $30\bar{3}1$ handelt, weshalb diese Struktur nicht in Frage kommen kann.

Fig. 4.

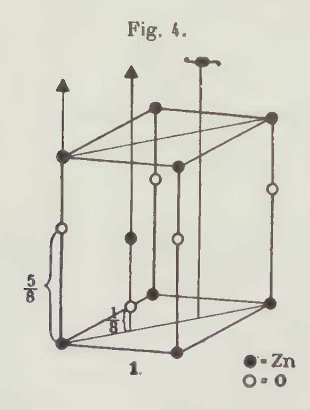
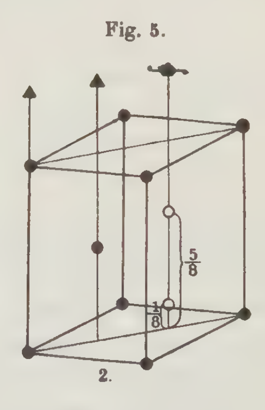


Fig. 5.



2a kann folgendermaßen beschrieben werden: (Gewöhnliches hexagonales Parallelepiped. Origo auf dreizähliger Achse, die keine sechszählige Schraubenachse ist). Zn-Atome $[\![000]\!]$, $[\![\frac{2}{3}\frac{1}{3}\frac{1}{2}]\!]$, O-Atome $[\![\frac{1}{3}\frac{2}{3}p]\!]$, $[\![\frac{1}{3}\frac{2}{3}(p-\frac{1}{2})]\!]$[2]).

Die Strukturfaktoren werden berechnet aus

$$|S|^2 = \left[\sum_1^4 A_n \cos 2\pi(\alpha_n h + \beta_n k + \gamma_n l)\right]^2 + \left[\sum_1^4 A_n \sin 2\pi(\alpha_n h + \beta_n k + \gamma_n l)\right]^2, \quad (6)$$

1) Geom. Kristallographie des Diskontinuums, S. 340—343.

2) Für $p = \frac{1}{4}$ und für $p = \frac{1}{2}$ entstehen natürlich horizontale Symmetrieebenen.

wo α_n, β_n, γ_n Atomkoordinaten in gewöhnlichem hexagonalem Parallelepiped sind.

Die Aufgaben, welche jetzt noch erübrigen, sind eine Entscheidung zugunsten für 1 oder 2a und Bestimmung des Parameters p. Es zeigt sich dann zunächst, daß die von **Bragg** mitgeteilten Intensitätsmessungen für eine sichere Entscheidung in bezug auf die Alternativen 1 und 2 (2a) kaum ausreichend sind. Die Sache verhält sich nämlich wie folgt:

Für $11\bar{2}0$ erhält der Strukturfaktor in der 1. und 2. Ordnung denselben Ausdruck[1]) in den beiden Alternativen, nämlich

$$|S|^2 = 4\,Zn^2 + 4\,O^2 + 8\,ZnO\,.$$

Für $10\bar{1}0$ werden folgende Strukturfaktoren berechnet:

	1. Ordnung:	2. Ordnung:	3. Ordnung:
Alternativ 1 (Bragg)	$Zn^2 + O^2 + 2\,ZnO$	$Zn^2 + O^2 + 2\,ZnO$	$4\,Zn^2 + 4\,O^2 + 8\,ZnO$,
Alternativ 2a	$Zn^2 + 4\,O^2 - 4\,ZnO$	$Zn^2 + 4\,O^2 - 4\,ZnO$	$4\,Zn^2 + 4\,O^2 + 8\,ZnO$.

Werden die Intensitäten angenähert proportional zu $|S|^2 \cdot \frac{1}{r^2}$ angesetzt[2]), wo r gleich der Ordnung der Interferenz ist, so erhält man (für $Zn = 30$, $O = 8$):

	1. Ordnung:	2. Ordnung:	3. Ordnung:
1.	1444	361	642
2a.	196	49	642
Nach Braggs graphischer Darstellung:	4	2	3

Beide Alternativen stimmen insofern mit den **Bragg**schen Werten als das Spektrum der 3. Ordnung »unnormal« stark ist. Indessen steht Alternative 2a in bezug auf das Verhältnis zwischen den Reflexen der 1. und der 3. Ordnung mit den **Bragg**schen Messungen weniger gut in Übereinstimmung.

Was ferner (0001) anbelangt, so wird der Strukturfaktur hier ausschließlich vom Parameter p abhängig. Dies hat außerdem zur Folge, daß Schlußfolgerungen aus Basisreflexen in bezug auf die Verschiebung in der Richtung der c-Achse für beide Alternativen gelten.

Von der Fläche $10\bar{1}1$ endlich hat **Bragg** nur einen schwachen Reflex in der 1. Ordnung erhalten, woraus man natürlich kaum berechtigt ist, Schlußfolgerungen zu ziehen. Es muß jedoch bemerkt werden, daß das Verhältnis zwischen den Ausdrücken $|S|^2 \cdot \frac{1}{r^2}$ in der 1. und 2. Ordnung in

---

1) Der Strukturfaktor ist selbstredend für Prismenflächen unabhängig von p.

2) Zusatz bei der Korrektur. Nach den neuesten Messungen von W. L. **Bragg** (Phil. Mag. **41** [1921], S. 309) scheint indessen die »normale« Abnahme der Intensitäten viel schneller zu verlaufen. Die Ziffer 642 dürfte demnach zu hoch sein.

den beiden Alternativen 1 und 2a resp. $\sim 8:1$ und $\sim 9:1$ ist. Das Nichtvorhandensein von Reflektion in der 2. Ordnung setzt voraus, daß das genannte Verhältnis groß ist, was in beiden Alternativen realisiert ist.

Bei einer Untersuchung, inwiefern die Intensitätsverteilung im Lauediagramm, so weit es sich um andere Flecke als $22\bar{4}1$ und $30\bar{3}1$ handelt, zugunsten der Alternative 1 oder 2 entscheidet, ist es zweckmäßig, zuerst den Parameter p zu bestimmen, wobei Braggs Messungen gegen 0001 natürlich am entscheidensten sind. Wird der Zusammenhang zwischen $|S|^2 \cdot \frac{1}{r^2}$ und p graphisch dargestellt, so liest man sogleich den Braggschen Wert $\frac{5}{8}$ als am wahrscheinlichsten ab, obgleich, wie Bragg angibt, natürlich die Lagen nahe $\frac{5}{8}$ auch möglich sind. Dieser Wert gilt, wie oben erwähnt, sowohl für Alternative 1 wie 2. Eine Bestimmung von p aus dem Lauediagramm ist natürlich auch denkbar. In dem hier vorliegenden Fall zeigt sich indessen, daß eine Verschiebung der Sauerstoffatome von ganz unbedeutender Einwirkung auf die Strukturfaktoren ist, so daß p nicht mit einem höheren Grade von Genauigkeit berechnet werden kann.

Tabelle 1.

$\frac{\vartheta}{2}$	Symbol	λ	$\lambda/2$	$\lambda/3$	$\lambda/4$	Δ^2	J_λ	$J_{\lambda/2}$	$J_{\lambda/3}$	$J_{\lambda/4}$	$\sum_r \frac{\|S\|^2}{\Delta^2 r^2} \cdot J_{\lambda/r}$ Alternative 1	2a	Schwärzung
17°16′	$11\bar{2}1$	0,916	0,458	0,305	0,229	3,29	0	17,0	21,5	13,0	5,5	5,5	5
15 04	$20\bar{2}1$	0,703	0,351	0,234	—	4,29	?1,0	22,5	15,0	—	1,7	2,1	4
11 30	$21\bar{3}1$	0,414	0,207	—	—	7,29	20,5	3,0	—	—	5,4	7,7	> 8
10 10	$30\bar{3}1$	0,325	—	—	—	9,29	22,0	—	—	—	0	0	0
8 50	$22\bar{4}1$	0,245	—	—	—	12,29	17,0	—	—	—	0	0	0
8 30	$31\bar{4}1$	0,227	—	—	—	13,29	13,0	—	—	—	1,8	2,6	6
16 38	$31\bar{4}2$	0,426	0,213	—	—	14,16	20,0	6,0	—	—	1,4	1,9	3
13 53	$32\bar{5}2$	0,299	—	—	—	20,16	21,0	—	—	—	1,0	1,2	4
13 13	$41\bar{5}2$	0,277	—	—	—	22,16	20,0	—	—	—	3,5	3,5	7
12 09	$50\bar{5}2$	0,230	—	—	—	26,16	14,0	—	—	—	0,5	0,6	1
11 43	$33\bar{6}2$	0,214	—	—	—	28,16	7,0	—	—	—	0,9	1,0	2
17 54	$50\bar{5}3$	0,328	—	—	—	27,61	22,0	—	—	—	3,1	2,1	5
16 59	$42\bar{6}3$	0,296	—	—	—	30,61	21,0	—	—	—	2,7	1,8	4
16 26	$51\bar{6}3$	0,277	—	—	—	33,61	20,0	—	—	—	2,3	1,6	3
14 52	$43\bar{7}3$	0,228	—	—	—	39,61	13,0	—	—	—	1,3	0,9	2

Bei der Berechnung sind die Intensitäten angenähert proportional zu dem Ausdruck

$$\sum_r \frac{|S|^2}{\Delta^2} \cdot \frac{1}{r^2} \cdot J_{\lambda/r}$$

angesetzt worden, wobei J_λ aus der Kurve Fig. 2 erhalten wurde. Die für die beiden Alternativen nach vorstehendem Ausdruck berechneten Intensitäten sind in Tabelle 1 angeführt. Eine Entscheidung zugunsten der einen oder der anderen Alternative dürfte unmöglich sein.

Daß die Alternative 2b, wie schon zuvor erwähnt, ganz unvereinbar mit der Intensitätsverteilung des Lauediagramms ist, geht u. a. aus folgendem Vergleich hervor:

	2a	2b
$\lvert S\rvert^2(31\bar{4}1)_I$	$3\,Zn^2 = 2700$	$3O^2 = 192$,
$\lvert S\rvert^2(31\bar{4}2)_I$	$Zn^2 + 4O^2 = 1156$	$O^2 + 4\,Zn^2 = 3364$.

Die große Intensität, welche $31\bar{4}2$ hierdurch im Verhältnis zu $31\bar{4}1$ erhalten würde, ist durchaus unvereinbar mit der Schwärzung in den genannten Punkten. In Fällen von ungefähr gleicher Beugungsfähigkeit bei den beiden Atomarten, wie z. B. bei dem mit ZnO in struktureller Hinsicht unzweifelhaft nahe verwandten AgJ, wird es natürlich unmöglich, die Alternativen 2a und 2b zu trennen.

Schließlich muß hervorgehoben werden, daß die beiden Alternativen 1 und 2 in chemischer Hinsicht wesentlich verschieden sind. In dem Braggschen Vorschlag können die Zn- und die O-Atome ohne weiteres zu ZnO-Molekülen zusammengefaßt werden. In Alternativ 2 ist dies dagegen nicht möglich. Die O-Atome kommen hier statt dessen auf dem Abstand $\frac{1}{8}c$ oberhalb Gruppen von drei Zn-Atomen zu liegen, die auf dem Abstand $\frac{1}{2}c$ im Verhältnis zu der zunächst darunterliegenden Gruppe 60° gedreht sind. Der kleinste Abstand zwischen Zn- und O-Atomen ist indessen derselbe wie in dem Braggschen Vorschlag, aber die Struktur ist nicht »closed-packed«.

Zusammenfassung. Mit der Lauemethode sind für ZnO-Achsenverhältnis und Dimensionen in dem hexagonalen Elementarparallelepiped bestimmt worden. Zwei Moleküle sind im Elementarbereich vorhanden. Die Intensitätsverteilung im Lauediagramm führt zu zwei Strukturmöglichkeiten, nämlich:

$$1.\quad \begin{array}{l} Zn[[000]],\ [[\frac{2}{3}\frac{1}{3}\frac{1}{2}]], \\ O[[00p]],\ [[\frac{2}{3}\frac{1}{3}(p-\frac{1}{2})]], \end{array}$$

$$2.\quad \begin{array}{l} Zn[[000]],\ [[\frac{2}{3}\frac{1}{3}\frac{1}{2}]], \\ O[[\frac{1}{3}\frac{2}{3}p]],\ [[\frac{1}{3}\frac{2}{3}(p-\frac{1}{2})]]. \end{array}$$

Die Braggschen Messungen an $10\bar{1}0$ stehen jedoch mit der Alternative 1 etwas besser in Übereinstimmung. Die Braggsche Bestimmung $p \sim \frac{5}{8}$ entspricht der Intensitätsverteilung des Lauediagrammes.

Stockholms Högskolas Mineralogiska Institut. Mai 1921.

XXV. Über die Struktur des Magnesiumhydroxydes.

Von

G. Aminoff in Stockholm.

Verfasser hat früher eine Bestimmung[1]) der Atomanordnung in Kristallen von $Mn(OH)_2$ und $Mg(OH)_2$ veröffentlicht. Die Strukturen wurden mit Hilfe von Lauediagrammen bestimmt. Es stellte sich heraus, daß die beiden Hydrate völlig analoge Strukturen besitzen, welche wie folgt beschrieben werden können: Elementarparallelepiped Γ_h, enthaltend 1 Mol. $\overset{\mathrm{II}}{R}(OH)_2$; $\overset{\mathrm{II}}{R}$-Atome: $[[000]]$, O-Atome $[[\frac{2}{3}\frac{1}{3}\frac{2}{9}]]$, $[[\frac{1}{3}\frac{2}{3}\frac{7}{9}]]$.

Durch freundliches Entgegenkommen von Dr. A. Hedvall in Oerebro hat Verfasser einen Debye-Film von (gefälltem) Magnesiumhydroxyd[2]) erhalten. Der Film ist im physikalischen Laboratorium von Lund hergestellt. Die Expositionszeit dauerte 60 Min. bei 10—20 M.-Amp. und 35—40 000 Volt. Antikathode von *Fe*.

Die Berechnung dieses Films hat, was die Art und die Dimensionen des Elementarparallelepipeds anbelangt, die früheren, mit der Lauemethode erhaltenen Resultate des Verfassers vollkommen bestätigt. Die Prüfung, ob die Linien des Debye-Films sich mit dem oben angegebenen Strukturvorschlag vereinigen lassen, wurde folgendermaßen ausgeführt:

Der quadratische Ausdruck für $\sin^2\frac{\vartheta}{2}$ kann im Falle eines hexagonalen Elementarparallelepipeds geschrieben werden als:

$$\sin^2\frac{\vartheta}{2} = \frac{k_{11}}{4}(H^2 + J^2 + HJ) + \frac{k_{33}}{4}L^2. \tag{1}$$

H, I und L sind hier die Bravaisschen Indizes hil multipliziert mit 1, 2, 3, ..., je nach der Ordnung der Interferenz. Die kristallographischen Achsen bilden 120° miteinander. Ferner ist

$$k_{11} = \frac{\lambda^2}{d_{100}{}^2}; \quad k_{33} = \frac{\lambda^2}{d_{001}{}^2};$$

---

1) Geol. Fören. Förh. **41** (1919), S. 405.

2) Getrocknet bei $+40°$

wo d_{100} und d_{001} die Schichtenabstände zwischen den resp. Ebenen $10(\bar{1})0$ und $00(0)1$[1]) sind.

Für ein Molekül $Mg(OH)_2$ in Γ_h wird nun aus dem Achsenverhältnis $a:c = 1:1{,}521$, $c = 4{,}75$ Å. E., $a = 3{,}13$ Å.-E., $d_{100} = 2{,}71$ Å. E. berechnet. Für $Fe_\alpha = 1{,}93$ Å. E. und $Fe_\beta = 1{,}75$ Å. E. werden dann die quadratische Ausdrücke erhalten:

$$Fe_\alpha: \qquad \sin^2\frac{\vartheta}{2} = 0{,}1268\,(H^2 + J^2 + HJ) + 0{,}0413\,L^2, \tag{1a}$$

$$Fe_\beta: \qquad \sin^2\frac{\vartheta}{2} = 0{,}1043\,(H^2 + J^2 + HJ) + 0{,}0339\,L^2. \tag{1b}$$

Beobachtete und nach 1a bzw. 1b berechnete Interferenzlinien sind aufgeführt in Tabelle 1.

Tabelle 1.

Nummer	$\sin^2\frac{\vartheta}{2}$ gemessen	$\sin^2\frac{\vartheta}{2}$ berechnet	Δ	Indizes	n	Schwärzung	λ
1	0,046	0,041	0,005	(0001)	1	2	Fe_α
2	0,143	0,138	0,005	$(10\bar{1}1)$	6	2	Fe_β
		0,136		$(0001)_2$	1		»
		0,165		$(0001)_2$	1	6	Fe_α
3	0,174	0,168	0,006	$(10\bar{1}1)$	6		»
4	0,247	0,240	0,007	$(10\bar{1}2)$	6	1	Fe_β
5	0,298	0,292	0,006	$(10\bar{1}2)$	6	5	Fe_α
6	0,319	0,313	0,006	$(11\bar{2}0)$	3	1	Fe_β
7	0,353	0,347	0,006	$(11\bar{2}1)$	6	1	Fe_β
		0,372		$(0001)_3$	1	5	Fe_α
8	0,387	0,380	0,007	$(11\bar{2}0)$	3		»
9	0,415	0,410	0,005	$(10\bar{1}3)$	6	2	Fe_β
		0,417		$(10\bar{1}0)_2$	3		»
10	0,427	0,422	0,005	$(11\bar{2}1)$	6	3	Fe_α
11	0,451	0,449	0,001	$(11\bar{2}2)$	6	1	Fe_β
		0,451		$(20\bar{2}1)$	6		»
12	0,505	0,499	0,006	$(10\bar{1}3)$	6	3	Fe_α
		0,507		$(10\bar{1}0)_2$	3		»
13	0,554	0,546	0,007	$(11\bar{2}2)$	6	3	Fe_α
		0,549		$(20\bar{2}1)$	6		»
14	0,675	0,672	0,003	$(10\bar{1}1)_2$	6	4	Fe_α
15	0,786	0,788	0,002	$(10\bar{1}4)$	6	2	Fe_α
16	0,880	0,879	0,004	$(20\bar{2}3)$	6	3	Fe_α
		0,888		$(21\bar{3}0)$	6		»
17	0,926	0,929	0,003	$(21\bar{3}1)$	12	3	Fe_α

1) Vgl. A. Johnsen, Neues Jahrbuch für Mineralogie usw. 1918, S. 244.

Die Übereinstimmung zwischen gemessenen und berechneten Sinusquadraten ist befriedigend (mittlere Abweichung = 0,005). Manche Interferenzlinien liegen einander so nahe, daß sie als eine Linie aufgefaßt werden. Folgende Linien fehlen:

Tabelle 2.

Fe_α		Fe_β		
$\sin^2 \frac{\vartheta}{2}$	Indizes	$\sin^2 \frac{\vartheta}{2}$	Indizes	
0,127	$(10\bar{1}0)$	0,034	(0001)	
0,661	$(0001)_4$	0,104	$(10\bar{1}0)$	
0,752	$(11\bar{2}3)$	0,305	$(0001)_3$	
		0,544	$(0001)_4$	
		0,553	$(10\bar{1}1)_2$	(Fällt mit Nr. 13 in Fe_α zusammen. Vgl. Tab. 1.)
		0,619	$(11\bar{2}3)$	
		0,648	$(10\bar{1}4)$	
		0,723	$(20\bar{2}3)$	
		0,730	$(21\bar{3}0)$	
		0,764	$(21\bar{3}1)$	

Für diese Interferenzen muß also der Strukturfaktor nahezu oder gleich Null sein. Um zu probieren, ob dies der Fall ist, ist die Kenntnis von der Lage der Sauerstoffatome erforderlich. In der früheren Arbeit des Verfassers wurden die Parameter derselben an den dreizähligen Achsen zu ungefähr $\frac{2}{9}$ und $\frac{7}{9}$ bestimmt. Mit diesen Koordinaten berechnet werden die Strukturfaktoren für die fehlenden Linien folgende ($Mg = 12$, $O = 8$):

$$(10\bar{1}0) \quad \text{(in der 1. und 2. Ordnung)}: (Mg - O)^2 = 16.$$

Die Intensität derselben wird also in der 1. Ordnung proportional zu $\frac{|S|^2}{r^2 \Delta^2} = 16$[1]. Daß diese Intensität zu schwach ist, um auf der Platte einregistriert zu werden, ist leicht einzusehen bei einem Vergleich mit $(11\bar{2}0)$, deren Strukturfaktor $|S|^2 = (Mg + 2O)^2 = 784$ ist und deren Intensität also $= \frac{784}{1 \times 3} = 261$ ist. Das Vorhandensein einer Linie, entsprechend $(10\bar{1}0)$, würde demnach voraussetzen, daß eine Intensität gleich etwa $\frac{1}{16}$ von der der $(11\bar{2}0)$-Linie auf dem Film sichtbar wäre, was wohl ausgeschlossen sein dürfte. Hiermit fällt natürlich die Möglichkeit weg, daß Fe_β eine $(10\bar{1}0)$-Linie abgeben sollte.

[1]) Wenn hier abgesehen wird von dem Faktor $(1 + \cos^2 \vartheta)$ wie auch von Temperatur- und Absorptionsfaktoren. Die Zahl der zusammenwirkenden Netzebenen, n, ist für $(10\bar{1}0)$ und $(11\bar{2}0)$ gleich $(= 3)$.

(0001). Die Ausdrücke $n \frac{|S|^2}{r^2 \Delta^2}$ für (0001) in der 1., 2., 3. und 4. Ordnung verhalten sich wie 216 : 2,2 : 1,8 : 36,9. Da schon die $(0001)_1$-Linie schwach ist, kann nicht erwartet werden, daß die übrigen Ordnungen auf der Platte registriert sind. In den Linien *N*: *ris* 2, 3 und 8 (Tab. 1) rührt also keine Schwärzung von (0001) her.

$(11\bar{2}3)$ $|S|^2 = 16$, die offenbar zu klein ist.

$(10\bar{1}4)$, $(20\bar{2}3)$, $(21\bar{3}1)$ für Fe_β. Ob diese Fe_β-Reflexe auf dem Film zu finden sind, läßt sich nicht mit Sicherheit entscheiden. Der Film ist nämlich auf diesem Gebiet nicht deutlich genug für die Bestimmung der Lage schwacher Linien.

Aus der Anordnung der Sauerstoffatome, die vom Verfasser in der oben zitierten Arbeit angegeben wurde, kann also das Nichtvorhandensein der in Tab. 2 angeführten Linien erklärt werden.

Es verdient hervorgehoben zu werden, daß eine Bestimmung der Lage der Sauerstoffatome aus dem Debyefilm sich bedeutend schwieriger gestaltet als aus einem Lauediagramm. Auf dem Debyefilm fallen nämlich (da das Elementarparallelepiped hexagonal ist) die den positiven und negativen Formen angehörenden Linien ($10\bar{1}1$, $01\bar{1}1$; $10\bar{1}2$, $01\bar{1}2$; usw.) zusammen. Da die Bestimmung der Atomlagen innerhalb des Elementarparallelepipeds gerade auf einen Vergleich der Schwärzung bei positiven und negativen Formen basiert werden muß, liegt es auf der Hand, daß hier die Lauemethode der Debyemethode überlegen ist.

Stockholms Högskolas Mineralogiska Institut. Mai 1921.

XXVI. Lauephotogramm und Struktur des Iridosmiums.

Von

G. Aminoff und G. Phragmén in Stockholm.

(Mit 4 Figuren im Text.)

Nachstehend wird über einen Versuch berichtet, die Struktur des Iridosmiums aus dem Lauephotogramm zu bestimmen.

Material. Kristallblätter von Iridosmium aus Nishnei Tagilsk, Ural. Mittlere Dichte = 19,0. Nicht analysiert.

Angaben über Kristallform. Sowohl Osmium als Iridium kristallisieren in reinem Zustande regulär[1]). Über künstlich dargestellte Mischkristalle liegen auch Angaben von regulärer Symmetrie vor (Debray, l. c.). In der Natur finden sich dagegen isomorphe Mischungen von *Ir* und *Os* mit untergeordneten Beimischungen von *Ru*, *Rh* und *Pt*, die in hexagonalen Tafeln auftreten. Angaben von ditrigonal-skalenoedrischer Symmetrie scheinen schwach begründet zu sein.

Anordnung der Versuche. Kristallblätter // 0001, 0,1 mm dick, wurden etwa 40 Min. durchstrahlt. 7 M.-A., 80 K. V. Lilienfeldröhre mit *Pt*-Antikathode. Abstand Kristall-photograph. Platte = 38,0 mm. Das Lauephotogramm ist in Fig. 1 wiedergegeben.

Indizeskombinationen. Bei Annahme eines Achsenverhältnisses von $c : a \sim 1{,}6$ erhalten die Interferenzflecke Indizes, welche das Indizesfeld Fig. 2 ergeben. Der Charakter des Indizesfeldes zeigt, daß die gewählten Achsen den Kanten des Elementarparallelepipedes entsprechen.

Das Indizesfeld ist begrenzt durch die Bedingungen: $\lambda > 0{,}18$, A. E. Zentraldistanz der Flecken kleiner als 4,5 cm. Außerdem sind die Grenzen der Reflexion höherer Ordnungen eingezogen, so daß man die reflektierten Wellenlängen approximativ aus dem Diagramm finden kann.

1) Debray, Compt. rendu **95** (1882), S. 879.
Prinz, Ibid. **116** (1893). S. 392.

$\{40\bar{4}1\}$ würde bei mit der hexagonalen Achse genau paralleler Durchstrahlung nicht reflektieren, wohl aber bei ein wenig schräger Orientierung in höchstens drei Sextanten.

Numerische Bestimmung des Achsenverhältnisses. Die Ausmessung des Photogrammes ergibt

$$c : a = 1{,}590 \pm 0{,}005.$$

Bestimmung der Gitterdimensionen. Die Bestimmung der Anzahl Atome im Elementarbereich mit Hilfe von $\lambda_{\min}$ (aus KCl-Photogramm erhalten)



Fig. 1.

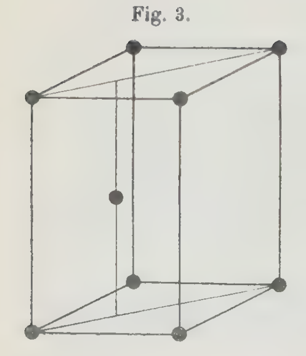


ergab 2,8 Atome. Offenbar läßt sich jedoch diese Methode nur auf Kristalle anwenden, deren Atome Ordnungszahlen besitzen, die nicht zu weit von denjenigen der für die Bestimmung des $\lambda_{\min}$ angewendeten Substanz (KCl) verschieden sind. Die Gitterdimensionen können also kleiner sein, als die oben angeführte Bestimmung ergibt, und man muß die Möglichkeit von 2 Atomen im Elementarbereich berücksichtigen. Bei Annahme von 2 Atomen berechnet sich die kleinste photographisch wirksame Wellenlänge zu 0,18 Å.E. Das kleinste mit KCl nachweisbare λ war 0,20 Å. E.

Die Eigenschaften des Photogrammes machen die Annahme eines »innenzentrierten« hexagonalen Elementarparallelepipeds (Fig. 3) wahrscheinlich.

Fig. 2.

Fig. 3.



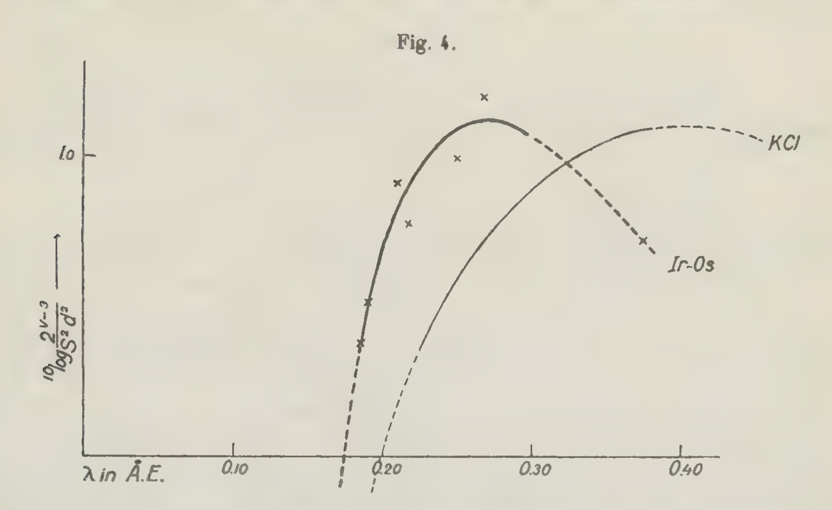
2 Atome im Elementarbereich und Dichte 19,0 ergibt

$$c = 4{,}60 \text{ Å. E.},$$
$$a = 2{,}90 \quad »$$

Anordnung der Atome. Folgende Indizeskombinationen fehlen im Photogramm: $22\bar{4}1$, $30\bar{3}1$, $41\bar{5}3$, $52\bar{7}3$, $53\bar{8}4$, $70\bar{7}4$, $52\bar{7}5$, $44\bar{8}5$. Aus der oben angegebenen Struktur (Fig. 3) berechnet sich der Strukturfaktor in erster Ordnung zu Null für $22\bar{4}1$, $30\bar{3}1$, $41\bar{5}3$, $52\bar{7}3$, $52\bar{7}5$ und $44\bar{8}5$. Weiter wird $S^2 = 0$

in erster Ordnung für $11\bar{2}1$ und $22\bar{4}3$, die jedoch in zweiter Ordnung reflektieren. Daß $53\bar{8}4$ und $70\bar{7}4$ fehlen, ungeachtet daß $62\bar{8}5$, $70\bar{7}5$ und $53\bar{8}5$ vorhanden sind, erklärt sich aus der Tatsache, daß für erstere $S^2 = 1$, für letztere $S^2 = 3$ ist, und doch sind diese äußerst schwach.

Fig. 4.



Wird diese Struktur als richtig vorausgesetzt, so kann man aus dem Photogramm eine Intensitätskurve konstruieren, die von demselben Typus ist, wie eine aus KCl berechnete Kurve[1]) (Fig. 4). Die Ir, Os-Kurve ist

[1]) Die Intensitätskurve ist folgendermaßen konstruiert. Bezeichnet man mit u die Intensität des abgelenkten Strahles, mit d den Schichtabstand von $(hi\bar{k}l)$, mit S^2 den Strukturfaktor, und berücksichtigt nur Flecke, die nicht zu weit vom Zentrum liegen und nur durch Reflektion erster Ordnung zu Stande kommen, dann ist annähernd

$$u = A S^2 d^2 J_\lambda .$$

Die Schwärzung ist eine nicht näher bekannte Funktion, über die wir die vereinfachende Annahme machen

$$\varphi_\lambda(ut) = \varphi(k_\lambda \cdot u \cdot t)$$

die sich mit hinreichender Annährung gültig erweist. Mit demselben Plattenmaterial stellten wir eine Vergleichsskala her, wobei aus praktischen Gründen die Belichtungsstärke nach ganzen Potenzen von $\sqrt{2}$ gesteigert wurde. Der Skalenwert der Schwärzung wird mit v bezeichnet.

$$k_\lambda \cdot u \cdot t = B 2^v .$$

Daher

$$k_\lambda \cdot J_\lambda \cdot t = \frac{k_\lambda \cdot u \cdot t}{A \cdot S^2 \cdot d^2} = \frac{B 2^v}{A \cdot S^2 \cdot d^2} .$$

Demnach entspricht die in Fig. 4 wiedergegebene gezogene Kurve, welche die Größe $^{10}\log \frac{2^{v-3}}{S^2 \cdot d^2}$ als Funktion von λ repräsentiert, gewissermaßen der Intensitätsverteilung. Die analoge Kurve von KCl ist auch eingezeichnet. Aus der graphisch ausgeglichenen Kurve sind die Schwärzungsgrade der Flecke wieder berechnet (w). Diese stimmen mit den beobachteten innerhalb der Fehlergrenzen überein.

jedoch nach kleineren Wellenlängen ein wenig verschoben, was durch größeres Reflexionsvermögen der Atome und stärkere Absorption erklärt wird. Aus dieser Kurve berechnete Intensitäten stimmen gut mit den beobachteten (Tab. 1).

Tab. 1.

Indizes	d in Å. E.	S^2	λ in Å. E.	v	w
$04\bar{4}1$	0,620	3	0,185	4,5	4,5
$13\bar{4}1$	0,686	3	0,213	6,5	6,2
$12\bar{3}1$	0,923	3	0,376	7,0	(7,0)
$33\bar{6}2$	0,471	4	0,189	4,5	4,5
$05\bar{5}2$	0,488	1	0,222	3,5	4,0
$41\bar{5}2$	0,531	4	0,249	6,5	6,7
$23\bar{5}2$	0,557	1	0,268	5,0	4,9

Die Struktur gibt also die Beobachtungen ohne Widerspruch wieder.

Das Photogramm ist mit folgenden Symmetrieklassen vereinbar, nämlich D_{6h}, C_{6v}, D_6 und D_{3h}. Wird nicht nur angenommen, daß die *Ir*- und die *Os*-Atome strukturell identisch sind, sondern auch, daß alle Atome strukturell identisch ist, so erhält man mit 2 Atomen folgende Strukturmöglichkeiten:

a) $[[000]]$, $[[00p]]$,
b) $[[000]]$, $[[\frac{2}{3}\frac{1}{3}p]]$,

a) gibt für keinen Wert von p einen Strukturfaktor, der für $22\bar{4}1$, $30\bar{3}1$ usw. Null ist.

b) ist für $p = \frac{1}{2}$ die oben diskutierte Struktur.

Dreizählige Lagen kommen in Raumsystemen $\mathfrak{D}_{3h}^3$, $\mathfrak{C}_{6v}^1$, $\mathfrak{D}_6^1$, $\mathfrak{D}_6^4$ und $\mathfrak{D}_{6h}^1$ vor. Keine der mit diesen Raumsystemen vereinbaren Strukturen gewährt jedoch dem Strukturfaktor die gewünschte Eigenschaft. Die Möglichkeit von drei Atomen im Elementarbereich ist also auszuschließen, wenn die Annahme von der strukturellen Identität der Atome aufrechtgehalten wird.

Ergebnis. Iridosmium besitzt eine Struktur, die in folgender Weise beschrieben werden kann: Elementarparallelepiped Γ_h; zwei Atome in Elementarbereich. Atomkoordinaten $[[000]]$, $[[\frac{2}{3}\frac{1}{3}\frac{1}{2}]]$.

Stockholms Högskolas Mineralogiska Institut. Mai 1921.

XXVII. Kürzere Originalmitteilungen und Notizen.

---

1. M. Berek (in Wetzlar): **Die Bestimmung der Lage und Größe des wahren Winkels der optischen Achsen und des Charakters der Doppelbrechung aus zwei Auslöschungswinkeln.** (Mit 4 Textfiguren.)

In einer früheren Arbeit[1]) wurde der Nachweis erbracht, daß aus den Auslöschungswinkeln auf zwei Flächen, für die nicht schon aus Symmetriegründen die Lage der Polarisationsrichtungen von vornherein bekannt ist, sich immer die Lage und Größe des Winkels der optischen Achsen sowie der Charakter der Doppelbrechung berechnen lassen, wenn die Lage einer optischen Symmetrieachse bekannt ist, ohne daß es notwendig ist, von vornherein zu wissen, welcher Art im besonderen diese Symmetrieebene ist. L. Weber hat kürzlich[2]), anscheinend ohne Kenntnis meiner oben genannten Arbeit, auf anderem Wege das gleiche Problem behandelt und dasselbe Ergebnis erhalten. Das Besondere des von mir entwickelten Verfahrens bleibt, daß sich die gesamte optische Charakteristik zwangsläufig aus einem einzigen Zahlenwert in der Berechnung ergibt.

In meiner genannten Mitteilung ist das Methodische gegenüber den dort notwendigen mathematischen Deduktionen etwas in den Hintergrund getreten; daher werde ich das Verfahren hier zunächst an einem Beispiel erläutern und dann daran einige Bemerkungen über seine Zuverlässigkeit und seinen Anwendungsbereich anknüpfen.

An einem Orthoklas wurden die Auslöschungswinkel gemessen:

3° auf $n(021)$ zu den hier parallelen Spaltrichtungen nach $P(001)$ und $M(010)$,
26° » $l(110)$ zu der Spaltrichtung nach $M(010)$.

Bilden die Bezugsrichtungen der beiden Auslöschungswinkel in der kristallographischen Symmetrieebene den Winkel x, so ist der Auslöschungswinkel $\overline{\varphi}_3$ in der Symmetrieebene, bezogen auf die Halbierungslinie des Winkels x, bestimmt durch[3])

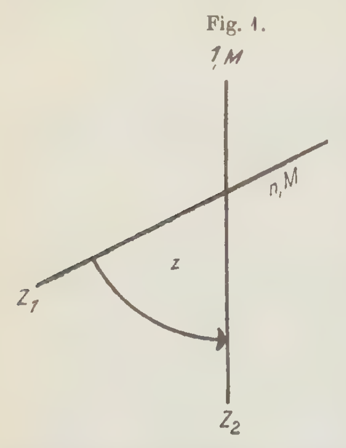
$$\cot y\, 2\overline{\varphi}_3 = \frac{\cos x \begin{vmatrix} \cos x_1 \operatorname{cotg} 2\varphi_1 & \sin^2 x_1 \\ \cos x_2 \operatorname{cotg} 2\varphi_2 & \sin^2 x_2 \end{vmatrix} + \sin x \begin{vmatrix} 1 & \cos^2 x_1 \\ \cos^2 x_2 & 1 \end{vmatrix}}{\sin x \begin{vmatrix} \cos x_1 \operatorname{cotg} 2\varphi_1 & \sin^2 x_1 \\ \cos x_2 \operatorname{cotg} 2\varphi_2 & -\sin^2 x_2 \end{vmatrix} + \cos x \begin{vmatrix} 1 & \sin^2 x_1 \\ 1 & \sin^2 x_2 \end{vmatrix}},$$

---

1) M. Berek, N. Jahrb. f. Min. usw., B. B. XXXV; 1912, 221—240.
2) L. Weber, Diese Zeitschr. 56; 1921, 96—103.
3) M. Berek, l. c. S. 232, Gleichung 25.

worin φ_1 und φ_2 die Auslöschungswinkel auf den benutzten Flächen und x_1 und x_2 die Neigungen dieser Flächen gegen die Symmetrieebene sind. Bei der Berechnung des Winkels $\overline{\varphi}_3$ ist es wichtig, die in die Gleichung eingehenden Winkel sämtlich in gleichem Drehungssinne zu messen und im besonderen die beiden Auslöschungswinkel φ mit Hilfe derselben Welle (der schnelleren oder der langsameren) zu bestimmen. Die Anwendung des Gipsblättchens zeigt, daß in unserem Messungsbeispiel sowohl der Winkel 3° auf n, wie der Winkel 26° auf l der Polarisationsebene der langsameren Welle H_2 entspricht. Zufolge der kristallographischen Elemente des Orthoklas ist $z = \beta = (a, b)$. Wählen wir den spitzen Winkel β (Fig. 1), so ist unter Zugrundelegung des positiven Drehungssinnes die Zonenkante n, M mit dem Index 1, die Zonenkante l, M mit dem Index 2 zu versehen und dementsprechend der Auslöschungswinkel auf n mit φ_1, der auf l mit φ_2 zu bezeichnen. Legen wir die Polaritationsebene H_1 der schnelleren Welle der Berechnung zu Grunde, so erhalten wir aus den gemessenen Auslöschungswinkeln und den kristallographischen Elementen die Eingangsdaten (Fig. 2 und 3):

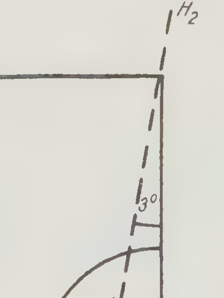
Fig. 1.



Orientierung der Bezugsrichtungen auf M.

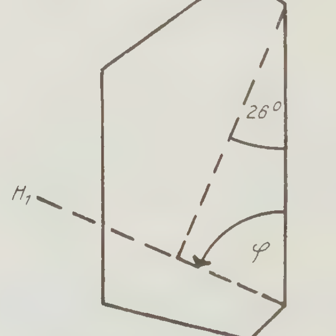
$$\varphi_1 = 87^\circ \quad x_1 = 45{,}1^\circ \quad z = 64{,}0^\circ.$$
$$\varphi_2 = 64^\circ \quad x_2 = 59{,}4^\circ$$

Fig. 2.



Optische Orientierung auf n.

Fig. 3.

Optische Orientierung auf l.

Die oben zitierte Gleichung liefert hiermit

$$\operatorname{cotg} 2\varphi_3 = -0{,}276, \text{ d. h. } \overline{\varphi}_3 = +\mathbf{52{,}7^\circ} \text{ bzw. } +142{,}7^\circ.$$

Es ist ohne weiteres aus den Werten φ_1, φ_2, x_1, x_2 ersichtlich, daß der unterstrichene Winkelwert der schnelleren Welle zugehört. In bezug auf die Zonenkante $Z_1 = n$, M ist also der Auslöschungswinkel der schnelleren Welle in der Symmetrieebene M (Fig. 4):

$$\overline{\varphi}_1 = \overline{\varphi}_3 + \frac{z}{2} = +84{,}7^0$$

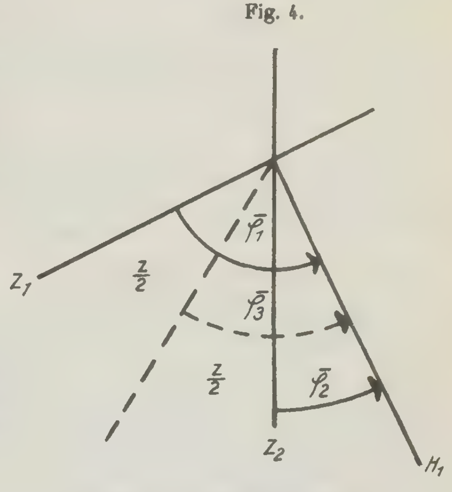
und in bezug auf die Zonenkante $Z_2 = l$, M:

$$\overline{\varphi}_2 = \overline{\varphi}_3 - \frac{z}{2} = +20{,}7^0$$

Wir berechnen nun für eine beliebige der beiden Zonen die Zonenkonstante P. Das ist ein Zahlenwert, der den Gang der Auslöschung auf allen Flächen derselben Zone charakterisiert und sich nicht ändert, wenn man überall von der Polarisationsebene H_1 zu H_2 übergeht. Er wird aus dem Auslöschungswinkel φ auf einem unter dem Winkel x gegen eine optische Symmetrieebene geneigten Durchschnitt und aus dem Auslöschungswinkel $\overline{\varphi}$ in dieser Symmetrieebene berechnet nach der Gleichung[1]):

$$P = \frac{\cos x \operatorname{cotg} 2\varphi - \operatorname{cotg} 2\overline{\varphi}}{\sin^2 x}.$$

Fig. 4.



Optische Orientierung auf M.

Führen wir diese Rechnung für die Zone $Z_2 = l$, M mittels der nunmehr bekannten Auslöschungswinkel auf l und M aus, so ist $x = x_2$; $\varphi = \varphi_2$; $\overline{\varphi} = \overline{\varphi}_2$ zu setzen, und man erhält:

$$P_2 = -2{,}736.$$

Schließlich bestimmen wir den Wert der charakteristischen Funktion

$$\sin^2\overline{\varphi} - P \sin 2\overline{\varphi}.$$

Der Zahlenwert dieser Funktion ergibt sofort die gesamte optische Charakteristik. Auch hier ist es wieder gleichgültig, für welche Welle man die Berechnung durchführt. In unserem Falle erhalten wir für die schnellere Welle

$$\sin^2\overline{\varphi}_2 - P_2 \sin 2\overline{\varphi}_2 = +1{,}495.$$

Dieser Zahlenwert gestattet die optische Charakteristik unmittelbar aus folgender Tabelle abzulesen:

---

1) M. Berek, l. c. S. 230, Gleichung 19.

Tabelle zur Bestimmung der optischen Charakteristik aus der charakteristischen Funktion[1]).

$\sin^2\overline{\varphi} - P\sin 2\overline{\varphi}$ zwischen	Charakter der Doppelbrechung $\mathfrak{H}_1$	$\mathfrak{H}_2$	$\sqrt{\sin^2\overline{\varphi} - P\sin 2\overline{\varphi}} =$	1. Mittellinie		2. Mittellinie	Charakter der Dispersion (für monokline Kristalle)
$-\infty$ und -1	$-$	$+$	cotg V	$\perp$	zur Bezugsebene	$\parallel$	gekreuzt
-1 » 0	$+$	$-$	tg V	$\parallel$		$\perp$	horizontal
0 » $+0{,}5$	$+$	$-$	sin V	$\parallel$		$\parallel$	geneigt
$+0{,}5$ » $+1$	$-$	$+$	cos V	$\parallel$		$\parallel$	geneigt
$+1$ » $+2$	$-$	$+$	sec V	$\parallel$		$\perp$	horizontal
$+2$ » $+\infty$	$+$	$-$	cosec V	$\perp$		$\parallel$	gekreuzt

Für unser Beispiel liegt $+1{,}495$ in der 5. Reihe der Tabelle zwischen $+1$ und $+2$; $\overline{\varphi}_2$ war der Auslöschungswinkel für die schnellere Welle $\mathfrak{H}_1$. Also ergibt sich folgende optische Charakteristik:

Charakter der Doppelbrechung negativ; $\sqrt{1{,}495} = \sec V = \frac{1}{\cos V}$, d. h. $V = 35{,}1^\circ$; $2V = 70{,}2^\circ$; 1. Mittellinie parallel der kristallographischen Symmetrieebene, die als Bezugsebene der Flächen n und l benutzt wurde, 2. Mittellinie senkrecht zur Bezugsebene; Charakter der Dispersion horizontal; Ebene der optischen Achsen unter dem Winkel $\frac{\pi}{2} - \overline{\varphi}_1 = 5{,}3^\circ$ gegen die Kante n, M (Fig. 4) und damit auch ebenso gegen die Basis $P(001)$ geneigt.

Genauigkeit der Methode. Da ein Irrtum in der Unterscheidung der Wellen $\mathfrak{H}_1$ und $\mathfrak{H}_2$ wohl nicht in Frage kommt, hängt die Sicherheit der Methode lediglich von der genauen Bestimmung der charakteristischen Funktion ab. Da die Messung der Auslöschungswinkel in Wirklichkeit niemals im genau senkrecht einfallenden, streng praralleIstrahligen Licht erfolgt, sondern aus Gründen genügender Helligkeit immer Strahlen endlicher, wenn auch zumeist kleiner Öffnung benutzt werden, so können die gemessenen Auslöschungswinkel mit relativ großen Fehlern behaftet sein, wenn die Polarisationsrichtungen für den untersuchten Kristalldurchschnitt erheblichen Änderungen bei kleinen Unterschieden in der Strahlenrichtung unterworfen sind. Selbst bei Benutzung sehr wenig geöffneter Lichtkegel von der numerischen Ap. 0,01 bis 0,02 können häufig in der Nachbarschaft einer Fläche noch Änderungen der Auslöschung bis zu einigen Graden auftreten[2]). In solchen Fällen, die sich zumeist schon bei der Einstellung auf Auslöschung durch das Ausbleiben vollkommener Verdunkelung verraten, ist für eine möglichst weitgehende Abblendung im Kondensor Sorge zu tragen. Da hierfür bei Benutzung schwacher Objektive die übliche Abbesche Irisblende im Beleuchtungsapparat ungeeignet ist, sei auch hier auf die Vorteile

1) Vgl. M. Berek, l. c. S. 230, wo indes trotz richtiger Mitteilung der Formeln bei der Zusammenstellung der Tabelle infolge eines Versehens einige Unstimmigkeiten unterlaufen sind, die ich hiermit durch nochmalige Wiedergabe der Tabelle berichtige.

2) M. Berek, Zentralbl. f. Min. usw., 1912, S. 744. – Auf S. 743 dieser Mitteilung findet sich ein weiteres Beispiel für die Bestimmung der optischen Charakteristik.

des Zweiblendenkondensors[1]) hingewiesen. Für die genaue Bestimmung der Auslöschung eignen sich ferner besonders dicke Platten, im Dünnschliff aber nur solche Durchschnitte, für welche der Gangunterschied möglichst ein ungerades Vielfaches einer halben Lichtwellenlänge ist. Bei Beachtung dieser Dinge ist die Genauigkeit für die Ermittelung der Auslöschungslage, wie man sie nach der gewöhnlichen Methode der Einstellung auf größte Dunkelheit erhält, in der Regel vollständig ausreichend.

Bei der Ermittelung der Größe des Winkels der optischen Achsen nach der Tabelle kann ein prinzipieller Fehler nicht unterlaufen; denn wenn die charakteristische Funktion alle Werte von $-\infty$ bis $+\infty$ durchläuft, reihen sich die trigonometrischen Funktionen, welche V bestimmen, so aneinander, daß V kontinuierlich zwischen 0 bis $\frac{\pi}{4}$ und $\frac{\pi}{4}$ bis 0 usf. pendelt. Der Winkel der optischen Achsen kann daher auch im ungünstigsten Falle durch ungenaue Ermittelung der charakteristischen Funktion nur um einige Grad falsch bestimmt werden. Anders verhalten sich die übrigen Elemente der optischen Charakteristik: sie ändern sich sprunghaft. Der Charakter der Doppelbrechung hat in der Tabelle vier Unstetigkeitsstellen, nämlich bei den Werten der charakteristischen Funktion -1; $+0{,}5$; $+2$; ∞. Wenn sich daher für die charakteristische Funktion eine diesen vier Werten sehr nahe liegende Zahl ergibt, wird die Bestimmung des Charakters der Doppelbrechung nach dieser Methode zweifelhaft. Die Lage der 1. Mittellinie hat zwei Unstetigkeitsstellen in der Tabelle, nämlich bei -1 und $+2$; die Lage der 2. Mittellinie weist vier Unstetigkeitsstellen auf, nämlich bei -1; 0; $+1$; $+2$. Die gleichen vier Unstetigkeitsstellen treten naturgemäß im Charakter der Dispersion auf.

Fassen wir das Ergebnis dieser Betrachtungen zusammen:

Im Winkel der optischen Achsen können Maximalfehler von einigen Graden entstehen. Der Charakter der Doppelbrechung wird in der unmittelbaren Nachbarschaft von vier Werten der charakteristischen Funktion unsicher, ebenso der Charakter der Dispersion in der Nachbarschaft von vier Werten. Charakter der Doppelbrechung und der Dispersion gleichzeitig werden in der unmittelbaren Nachbarschaft von nur zwei Werten der charakteristischen Funktion unsicher, nämlich bei -1 und $+2$. In den überwiegend meisten Fällen kann also mittels des hier skizzierten Verfahrens die gesamte optische Charakteristik aus zwei Auslöschungswinkeln ermittelt werden, nur in Ausnahmefällen wird das eine oder andere Element der optischen Charakteristik unsicher.

Der Anwendungsbereich der Methode umfaßt zunächst orientiert geschnittene Platten aus Kristallen von monokliner oder höherer Symmetrie mit bekannten kristallographischen Elementen. Es ist selbstverständlich, daß man dabei solche Flächen, für welche die Auslöschungsrichtungen schon aus der kristallographischen Symmetrie ableitbar sind, und solche Flächen, die den eben genannten sehr nahe liegen, vermeiden muß. Von praktischem Interesse für die mikroskopische Dünnschliffpetrographie wird unsere Methode durch Kombination mit den Fedorowschen Methoden; sie läßt sich dann unverändert auch für Kristalle trikliner oder unbekannter Symmetrie benutzen, so daß es möglich ist, an einem einzigen beliebigen Mineraldurchschnitt im

1) M. Berek, Diese Zeitschr. **55**, 1920, 620—623.

Dünnschliff und ohne jede Kenntnis seiner kristallographischen Elemente durch Messung zweier Auslöschungen am Universaldrehtisch die gesamte optische Charakteristik zu ermitteln. Dieses Verfahren, auf das ich bei späterer Gelegenheit zurückkommen werde, erscheint bei der optischen Mineralbestimmung als Ergänzung der Fedorowschen Methoden ganz besonders in den Fällen nutzbar, wenn die optischen Achsen der Einstellung am Universaldrehtisch nur schwer oder gar nicht zugänglich sind.

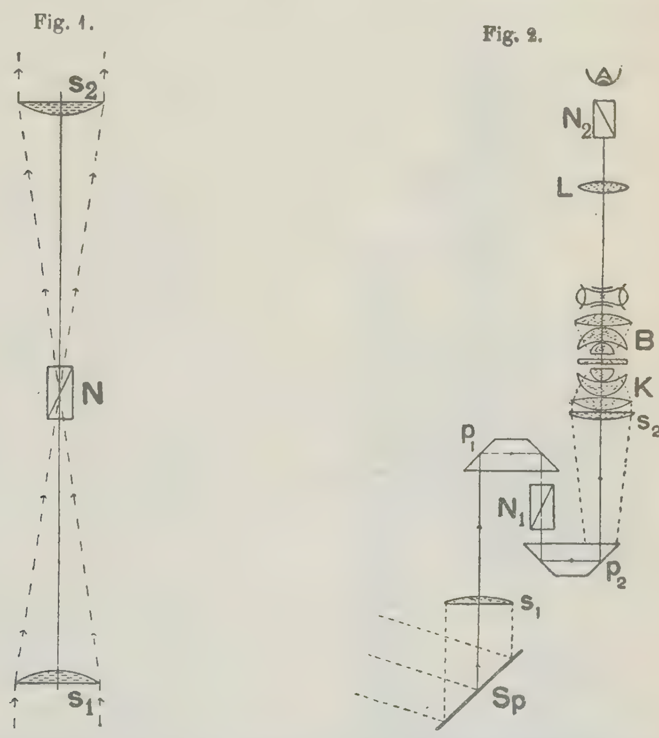
2. C. Leiss (in Berlin-Steglitz): **Polarisationsinstrument mit neuer Polarisationseinrichtung**[1]. (Mit 4 Textfiguren.)

Bei den gebräuchlichen Polarisationsinstrumenten zur Untersuchung größerer Kristallplatten im sogenannten parallelen und im konvergentem Licht kommen im allgemeinen als Polarisator entweder die Glasplattensätze oder besonders große Nicolsche Doppelprismen zur Anwendung. Im allgemeinen besitzen die bei den Polarisationsinstrumenten erforderlichen aus Kalkspat hergestellten polarisierenden Vorrichtungen eine Öffnung von wenigstens 30 mm. Diese ist auch erforderlich, um größere Kristallpräparate, gekühlte Gläser und dergl. beobachten und untersuchen zu können. Glasplattensätze können nur als wenig vollkommene Polarisatoren gelten. Neben ihren sonstigen Nachteilen gegenüber den polarisierenden Doppelprismen aus Kalspat geht an den vielen und meist sehr unebenen Flächen der dünnen Glasplatten außerordentlich viel Licht durch Reflexion verloren. Hingegen erfordern die großen Nicolschen Doppelprismen, wie sie bei Polarisationsinstrumenten bisher nötig waren, so viel von dem immer schwieriger zu beschaffenden und immer kostspieliger werdenden Kalkspatmaterial, daß es sich meines Erachtens verlohnt, sich für derartige Zwecke nach einer polarisierenden Vorrichtung umzusehen, bei der man unabhängig von den großen und kostspieligen Kalkspatstücken ist und doch ein den großen Nicolschen Polarisatoren gleichwertiges polarisiertes Feld erzielt. Diesen Zweck erreicht man in recht vollkommener Weise in der durch die Fig. 1 angedeuteten Anordnung. Man kommt in der Tat selbst mit sehr kleinen Kalkspatdoppelprismen von 16—18 mm Länge ganz gut aus, wenn man dem durch ein derartiges kleines Nicol N gehenden Strahlenbündel den Verlauf gibt, wie ihn die Fig. 1 zeigt. In dem Doppelprisma N findet die Vereinigung des ein- und austretenden Strahlenkegels, dessen Apertur dem Polarisationsfeld oder der Apertur des Doppelprismas N angenähert entspricht (keinesfalls aber größer als letztere ist), statt. Das Polarisationsfeld der gebräuchlichen polarisierenden aus Kalkspat hergestellten Vorrichtungen schwankt im allgemeinen zwischen 15° und 30°. Nehmen wir also für die meist gebräuchlichen Doppelprismen Glan-Thomsonscher Konstruktion ein Polarisationsfeld von 20° an, so müßte der das polarisierende Doppelprisma N durchsetzende, von der Sammellinse s_1 erzeugte Strahlenkegel einen Winkel von etwa 20° einschließen. Die Sammellinse s_2 hat genau die gleiche Brennweite wie s_1 und steht gleich weit vom Nicol N entfernt, so daß die aus s_2 austretenden Strahlen auch wieder parallel austreten müssen, wie sie in s_1 eingetreten sind.

Da nun eine derartige polarisierende Vorrichtung, wie sie schematisch in Fig. 1 dargestellt ist, doch eine für die praktische Handhabung eines senkrechten Polarisationsinstrumentes unbequeme Länge erreichen würde, so habe ich bei der durch die Fig. 4 abgebildeten neuen Ausführungsform eines Polarisations-

1) Die Herstellung erfolgt im eigenen Betrieb.

instrumentes die in Fig. 2 schematisch dargestellte Anordnung für die polarisierende Vorrichtung[1]) gewählt. Hierbei tritt also, ähnlich wie bei den Ferngläsern mit Prismenumkehrung durch Anwendung von 2 totalreflektierenden Prismen, zwischen denen sich das polarisierende Doppelprisma N_1 befindet, eine bedeutende Verkürzung der ganzen polarisierenden Vorrichtung[2]) ein. Sp ist der Beleuchtungsspiegel, s_1 und s_2 sind Sammellinsen von entsprechender Brennweite, p_1 und p_2 sind totalreflektierende Prismen, und N_1 ist das polarisierende Doppelprisma, in welchem die aus s_1 konvergent austretenden Strahlen vereinigt werden und dann wieder parallel aus der zweiten Sammellinse s_2 aus-



Strahlengang durch ein kleines Nicolsches Doppelprisma zur Erzielung eines großen polarisierten Feldes; aus der Sammellinse s_2 tritt ein paralleles polarisiertes Strahlenbündel von der freien Öffnung der Linse s_2 aus.

Schematische Darstellung des neuen Polarisationsinstrumentes.

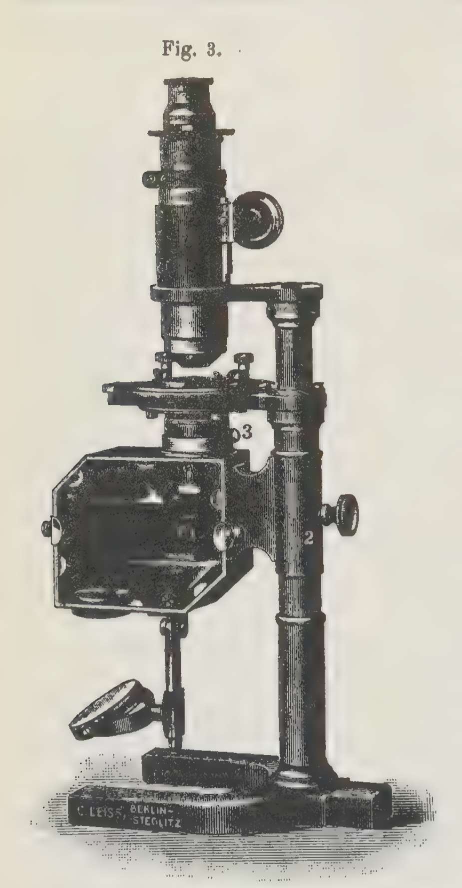
treten, um nun entweder bei der Beobachtung im parallelen Licht das Präparat direkt zu beleuchten oder bei konoskopischen Beobachtungen in das Linsensystem K (Fig. 2) für konvergentes Licht zu gelangen.

1) D. R. G. M. angemeldet.

2) Gleichartige Vorrichtungen können natürlich auch auf Polarisationsmikroskope, bei denen kein Wert auf eine gemeinsame Nicoldrehung gelegt wird, mit Vorteil angewendet werden. Erst eine derartige Vorrichtung wird es ermöglichen, im Bedarfsfalle auch den bei den sonstigen Mikroskopen gebräuchlichen Abbéschen Kondensor mit einer Eintrittsöffnung von 30 mm zu gebrauchen.

Die Konstruktion der beiden Linsensysteme K und B (Fig. 2) ist identisch mit der des bekannten Abbéschen dreilinsigen Kondensors mit einer num. Apertur von 1,40 und einer Äquivalentbrennweite von etwa 8 mm. Die größere der drei Linsen ist bikonvex und hat eine freie Öffnung von 30 mm; die mittlere Linse ist ein Meniskus und die Frontlinse eine Halbkugel. Das untere Linsensensystem K — der Kondensor — läßt sich für Beobachtungen im parallelen Licht leicht passend auf die Fassung der Sammellinse s_1 aufschrauben und abnehmen. Außerdem kann der obere Zweilinsenteil des Kondensors abgehoben werden, so daß nötigenfalls auch Beobachtungen unter Verwendung der unteren Kondensorlinse, die für sich eine Brennweite von etwa 35 mm hat, gemacht werden können.

Fig. 3.



Senkrechtes Polarisationsinstrument mit neuer polarisierender Vorrichtung.

Für das Abnehmen und Wiederaufsetzen des oberen Zweilinsenteiles des Kondensors läßt sich nach Herausziehen des Sicherungsstiftes 1 aus der Führungshülse 2 (Fig. 4) der die gesamte polarisierende Vorrichtung tragende Kasten nach abwärts bewegen und beiseite schlagen.

Der Brennpunkt jedes der beiden Linsensysteme liegt in der Luft etwa 1,8 mm vor der Planfläche der halbkugelförmigen Frontlinse. Bei Anwendung von Glasobjektträgern oder Kristallplatten mit einem Brechungsindex $n_D = 1{,}50$ und Zedernholzöl als Immersionsflüssigkeit zwischen Frontlinse und Objekträger oder Kristallplatte beträgt die Schnittweite der aus dem Kondensor austretenden Strahlen etwa 2,9 mm. Damit der Schnittpunkt der aus dem Kondensor austretenden Strahlen in die zu untersuchende Kristallplatte zu liegen kommt, und damit die hohe Apertur der Linsensysteme voll ausgenutzt werden kann, empfiehlt es sich, nicht zu dicke Platten anzuwenden. Für in Kork[1] gefaßte Platten mit kleinerem Achsenwinkel wird man als größte Dicke etwa 2,5 mm und für Platten mit größerem Axenwinkel als größte Dicke etwa 1 mm annehmen können und diese auf nicht zu dicke Objekträger gekittet verwenden.

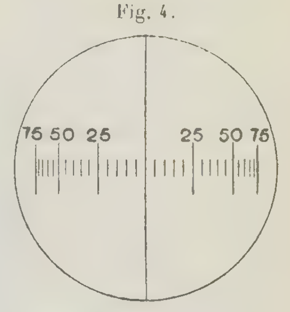
Um auch kleinere nicht in Kork gefaßte oder auf Objektträger gekittete Plättchen untersuchen zu können, ist dem Instrument ein runder in den Objekttisch einlegbarer Objekträger von 30 mm Durchmesser und etwa 1 mm Dicke beigegeben. Außerdem ist die Fassung des Kondensors so eingerichtet, daß

man mit Hilfe eines Griffes den Kondensor innerhalb einiger Millmeter senken kann, sodaß in tiefster Stellung die Planfläche der Kondensorfrontlinse etwa $2\frac{1}{2}$—3 mm unter die Tischebene zu liegen kommt. In der höchsten Stellung liegt die Planfläche der Frontlinse eine Spur unter der Tischebene.

Damit auch dem Studierenden die neue Polarisationseinrichtung in anschaulicher Weise vorgeführt werden kann, ist die eine Seitenwand des Kastens, welcher die gesame optische Einrichtung enthält, aus Glas (Fig. 4).

Das Beobachtungsrohr für konvergentes Licht trägt an seinem unteren Ende das dem Kondensor gleichartige dreilinsige Beobachtungssystem und eine über diesem Linsensystem eingesetzte auf Glas aufgetragene Strichplatte nach Schwarzmann zur Messung des optischen Achsenwinkels $2E$. Bei den bisher gebräuchlichen Polarisationsinstrumenten befand sich diese Strichplatte am unteren Ende einer Auszugsröhre, die am oberen Ende den drehbaren Analysatornicol $N2$ und die Lupe L zur Beobachtung des Interferenzbildes und der Strichplatte trägt. Diese Anordnung hat den Nachteil, daß Meßfehler eintreten, wenn durch Verschieben der Auszugsröhre die Strichplatte nicht genau in diejenige Stellung gebracht wird, in welcher sie gleichzeitig mit dem Interferenzbild scharf und ohne Parallaxe erscheint. Frei von Parallaxe ist die Einstellung, wenn beim Hin- und Herbewegen des Auges die Teilstriche der Strichplatte unverändert ihre Lage zu dem Interferenzbild, insbesondere zu den Achsenbarren, behalten, ihre Lage sich also gegenseitig nicht ändert. — Zur Nachprüfung der Strichplatte selbst benutzt man am einfachsten eine Mineralplatte mit dem bekannten Achsenwinkel $2E$. — Um bei der Messung des Achsenwinkels die Strichplatte in die dafür erforderliche Diagonalstellung zu bringen, kann das Beobachtungsrohr um 45° gedreht werden.

Fig. 4.



Strichplatte nach Schwarzmann zur Bestimmung des optischen Achsenwinkels $2E$.

Unter dem analysierenden Nicol befindet sich ein unter 45° zum Hauptschnitt des Instrumentes und zwar von hinten rechts nach vorn links verlaufender Schlitz zum Einschieben von verzögernden Gips-, Glimmer- und Quarzplatten oder -keilen, sowie von farbigen Gläsern. Mit zwei nebeinander gekitteten farbigen Gläsern — rot und blau — kann man den Unterschied in der Entfernung der Hauptkurven gleichen Gangunterschiedes und der Hauptisogyren bei Anwendung von verschiedenen einfarbigen Lichtarten erläutern.

Für Beobachtungen im parallelen polarisierten Licht dient eine besondere Beobachtungsröhre, welche gegen das Beobachtungsrohr für konvergentes Licht ausgewechselt werden kann. Das obere Ende ist für die Aufnahme des drehbaren Analysators eingerichtet und besitzt unter dem Analysator auch den vorerwähnten unter 45° geneigten Schlitz zum Einschieben verzögernder Platten.

Zur Messung von Auslöschungsschiefen kann der Röhre für paralleles Licht eine am unteren Ende in orientierter Lage ansetzbare Calderonsche Kalkspatdoppelplatte und eine über dem Analysatornicol auflegbare Lupe beigegeben werden, mit welch letzterer die Schnittfuge der Calderonplatte scharf erkannt und das Präparat beobachtet werden kann.

Zu Unterrichtszwecken dienend kann dem Instrumente auch für die Beobachtung von mikroskopischen Präparaten — insbesondere Dünnschliffen —

ein einfacher Mikroskoptubus beigegeben werden. An Stelle der bei besseren mineralogischen Mikroskopen am unteren Tubusende befindlichen Einrichtung zur genauen Zentrierung der Objektive ist bei diesem einfachen Tubus nur eine einfache aus 3 mit gerändertem Kopf versehene Schräubchen bestehende Zentriervorrichtung angebracht. Es können deshalb für die Beobachtung von Dünnschliffen nur schwach vergrößernde Objektive in Frage kommen. Hingegen können Objektive mit geringer Brennweite und hoher num. Apertur vorteilhaft zur Beobachtung der Interferenzbilder in kleineren Plättchen und Mineraleinschlüssen im Dünnschliff nach der Lasaulxschen Methode (Okular herausgenommen) verwendet werden. Der tellerförmige Ansatz zum Aufsetzen des analysierenden Nicol hat einen Durchmesser von 27,5 mm, so daß die Analysatoren der gebräuchlichsten und verbreitesten Polarisationsmikroskope verwendet werden können.

3. C. Leiss (in Berlin-Steglitz): **Refraktometer für die Bestimmung fester und flüssiger Körper.** (Mit einer Textfigur.)

In diesem Instrument dürften unter Ausschaltung nicht bewährter Einrichtungen alle Vorteile und Verbesserungen berücksichtigt sein, die sich bei der Untersuchung fester Körper — insbesondere auch kleiner Kristalle — als wünschenswert erwiesen haben. Um sehr kleine Kristalle und Kristallplättchen im unbedeckten Dünnschliff ohne vorherige Präparation, wie Abdecken der Umgebung durch Lack, Metallscheiben usw., der Messung zugänglich zu machen, besitzt das Fernrohr eine Einrichtung, wie sie von mir in der »Zeitschr. f. Instr.-Kunde, 1902, S. 331« und in »Tschermaks mineralog. Mitteilungen, 13, 1904, S. 51—58« beschrieben wurde. Diese Einrichtung besteht darin, daß das nach dem Vorgang von Pulfrich[1]) hergestellte Fernrohr rasch in ein schwach vergrößerndes Mikroskop umgewandelt werden kann.

Beschreibung des Instrumentes. Der Kreis für die Halbkugel H ist in $\frac{1}{1}$ Grade geteilt. Die Halbkugel tragende Achse ist hohl. In dem Rohr N_1 befindet sich ein als Polarisator dienendes Nicolsches Prisma, welches in die 3 Stellungen 0°, 45° und 90° gebracht werden kann. Sp ist der Spiegel, der wie üblich zur Beleuchtung des Präparates von unten her für die Beobachtung mit dem Mikroskop dient.

Der Vertikalkreis V, an welchem sich das Fernrohr bzw. das Mikroskop befindet, ist in $\frac{1}{2}$ Grade geteilt. Der mit Ableselupe versehene Nonius gibt Minuten an.

Die Mikrometerschraube hat 0,5 mm Steigung; ihre Trommel ist für Dispersionsmessungen unter Anwendung Geißlerscher Röhren in 150 Teile geteilt. Ein Intervall gibt 12″ an.

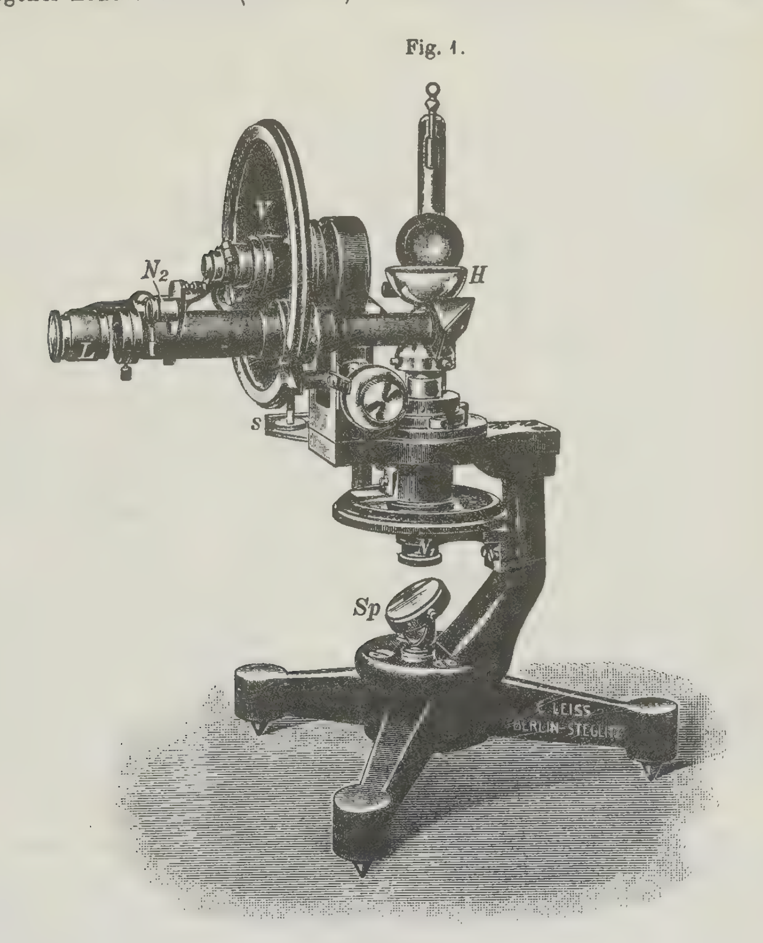
Fernrohr bzw. Mikroskop. Das Beobachtungsfernrohr ist abnehmbar mit dem Kreis verbunden, damit es gegen ein anderes, stark vergrößerndes Fernrohr, von welchem unten noch die Rede sein wird, ausgewechselt werden kann. Das für die gewöhnlichen Arbeiten — insbesondere für die Kristallmessung bestimmte Fernrohr hat eine Vergrößerung von + 1,3 bei einem Sehfeld von 10°. In der Austrittspupille von 2 großen achromatischen Okularlinsen befindet sich eine Irisblende, und hinter dieser Irisblende läßt sich eine Lupe L einklappen, wie sie bereits von Czapski und Pulfrich für einen ähnlichen Zweck angewandt wurde. Durch Einschalten der Lupe wird das Fernrohr in ein schwach vergrößerndes Mikroskop umgewandelt, mit dem man das Präparat nicht nur

1) Zeitschr. f. Instr.-Kunde, 19, 4, 1899.

in der üblichen Stellung des Fernrohres, sondern auch bei vertikal gestelltem Fernrohr, wie bei einem Mikroskop im durchfallenden Licht betrachten kann. Die Vergrößerung des Mikroskopes beträgt etwa + 10. Für die Untersuchung der Polarisationsverhältnisse der Grenzkurven befindet sich im Fernrohr — hinter dem Okular — das aus- und einschaltbare, sowie drehbare Nicol N_2.

Beleuchtungseinrichtung. Die Beleuchtung geschieht in der Regel mittels homogener Leuchtflammen (*Na*-Licht). Handelt es sich aber um die Bestimmung

Fig. 1.



Refraktometer.

der Brechungsindizes für verschiedene Lichtarten oder um Dispersionsmessungen, dann ist die Anwendung von Geißlerröhren erforderlich. Für diesen Zweck ist dem Instrument ein Beleuchtungssystem angefügt, welches so eingerichtet ist, daß es ein Bild der Lichtquelle auf der Halbkugel entwirft. Das Kondensorsystem kann sowohl hoch und tief gestellt, als auch mit Hilfe eines bogenförmigen Schlittens *s* ausgeschaltet werden, damit es bei der Beleuchtung mit Leuchtflammen nicht stört. Bei der Beleuchtung mit Röhrenlicht wird man

sich stets des streifenden Lichteinfalls bedienen. Bei der Beleuchtung mit homogenen Leuchtflammen kann hingegen sowohl streifendes als auch reflektiertes Licht angewendet werden. Damit man beim Arbeiten im reflektierten Licht nicht genötigt ist, die Lichtquelle tiefer oder das Instrument wesentlich höher zu stellen, sondern die Lichtquelle am gleichen Ort wie bei der Beleuchtung mit streifendem Einfall zu lassen, ist ein mit genügender Verstellbarkeit versehener schmaler und langer Beleuchtungsspiegel vorgesehen. Dieser Beleuchtungsspiegel sitzt auf dem gleichen Bogenschlitten wie das Kondensorsystem und kann im Augenblick gegen das letztere vertauscht werden. Bei der Beleuchtung mit streifendem Licht ist die Hälfte des Sehfeldes vollständig schwarz und die andere Hälfte hell erleuchtet. Im reflektierten Licht erscheint die eine Hälfte wesentlich heller als die andere. Die Grenzlinie ist also weniger markiert als im ersten Falle.

Die Zentrierung und die Justierung der Halbkugel geschieht in gleicher Weise wie bei allen Refraktometern mit halbkugelförmigem Glaskörper. Man schraubt die vor dem Objektiv befindliche Korrektionslinse ab und richtet das Fernrohr so auf die Oberfläche der Halbkugel ein, daß ein entferntes Haus, dessen Dachkante oder dergl. mit dem Kreuzungspunkt der Okularfäden zur Deckung gebracht werden kann. Bei der Drehung der Halbkugel um ihre Achse muß eine anvisierte Kante des Hauses im Fernrohr unverändert still stehen bleiben, sofern die Auflagefläche normal steht. Im anderen Falle muß an den betreffenden Berichtigungsschrauben die erforderliche Berichtigung vorgenommen werden. Es empfiehlt sich, an den Schrauben nur immer ganz wenig zu stellen, weil man sonst leicht den Fehler noch verschlimmern kann. Der Sicherheit halber tut man gut, während des Drehens an den Schrauben das Auge nicht vom Fernrohr zu entfernen, um die Wirkung genau verfolgen zu können.

Stark vergrößerndes Fernrohr. Für genauere Arbeiten — z. B. die Messung von optischen Gläsern und Flüssigkeiten kann dem Instrument ein zweites, leicht auswechselbares Fernrohr (mit $V = +6$ und 8° Sehfeld) und eine zweite Halbkugel mit geringerem n_D (1.67) beigegeben werden. Bei der Messung der gebräuchlichen optischen Gläser und der weitaus meisten Flüssigkeiten kommen Indizes von über 1.67 nicht in Frage. Es ist deshalb zur Erreichung höchster Genauigkeit bei derartigen Arbeiten zweckmäßig, den halbkugelförmigen Glaskörper aus einem Glas zu wählen, dessen n_D möglichst nahe bei dem n_D der zu messenden Substanzen liegt[1]).

4. Wilhelm Eitel (in Leipzig): Über die polynäre Mischbarkeit der Granatmineralien. (Mit 2 Figuren im Text.)

Über die Mischkristallbildung in der Granatgruppe hat vor einigen Jahren H. E. Boeke[2]) eine orientierende statistische Untersuchung angestellt, in der es sich im Wesentlichen um die Mischungsmöglichkeiten des Almandinmoleküls mit demjenigen des Pyrops und Spessartins handelte, aber auch die Aufnahmefähigkeit der natürlichen Mischkristalle der Grossular-Andraditreihe für die Moleküle der oben genannten Granatmineralien in den Kreis der Betrachtungen zog. Es wurden zusammenfassend folgend Schlüsse gezogen:

Almandin und Pyrop sind lückenlos mischbar, desgleichen Almandin und Spessartin. Eine ausgedehnte Mischungslücke besteht zwischen Pyrop und Spes-

1) Die Herstellung erfolgt im eigenen Betrieb.
2) Zeitschr. f. Krist. 53, 1913, 149.

sartin, die in das ternäre Mischungsfeld weit hineinreicht. Die Mischbarkeit von Pyrop mit Almandin-Spessartin ist wahrscheinlich etwas größer als die von Spessartin mit Almandin-Pyrop. Mischungslücken existieren auch zwischen Grossular einerseits, Pyrop-Almandin-Spessartin andererseits. Dagegen sind Grossular und Andradit völlig miteinander mischbar. Die Aufnahmefähigkeit dieser Mischkristalle der Kalkreihe für die Granatarten Pyrop, Almandin, Spessartin nimmt mit zunehmendem Eisenoxydgehalt ab, aber für Manganoxydul bei höherem Andraditgehalt wieder zu. Zunahme von Eisenoxyd verringert auch die Aufnahmefähigkeit des Pyrops, Spessartins und Almandins für das Grossularmolekül, in diesen kann aber bis etwa 45% Al_2O_3 durch Fe_2O_3 (berechnet auf die Menge $Al_2O_3 + Fe_2O_3 = 100$) isomorph ersetzt werden, und die drei Granate verhalten sich in dieser Beziehung nicht sehr verschieden voneinander.

Nur aus den Analysenzahlen, nicht aber aus den Boekeschen Diagrammen, ging hervor, daß Grossular wohl gleiche Mengen der drei anderen Granate aufzunehmen vermag, daß aber der Spessartin eine geringere Mischbarkeit mit Grossular zeigt als Pyrop und Almandin. —

Diese wichtigen Ergebnisse Boekes erfuhren eine wertvolle Ergänzung durch eine neuere statistische Untersuchung von W. E. Ford[1]), der allerdings in erster Linie den Zusammenhang der physikalischen Eigenschaften der natürlichen Mischkristalle der Granatgruppe mit ihrem Chemismus im Auge hatte, besonders die Änderung der Dichte und Lichtbrechung mit der Zusammensetzung untersuchte. Seine Arbeit enthält eine ausführliche diagrammatische Darstellung der Dichte- und Lichtbrechungseigenschaften der ternären Granatmischkristalle, d. h. derjenigen natürlichen Vorkommnisse, welche sich jeweils durch Mischung dreier Typen darstellen lassen. Ein umfangreiches Analysenmaterial ermöglichte es Ford, ausführlicher als dies Boeke vorgenommen hatte, die ternären Mischungsfelder zu entwickeln; und dies benutzte der Autor, um nach den Regeln der Gesellschaftsrechnung die physikalischen Eigenschaften der Mischkristalle aus denjenigen der Komponenten zu berechnen. Dabei hat er angenommen, daß im Sinne der Ansätze von Retgers keine Kontraktion oder Dilatation bei der isomorphen Mischung eintrete, eine Voraussetzung, über deren Berechtigung man zunächst noch nicht näher orientiert ist. Jedenfalls hat aber Ford erwiesen, daß in den natürlichen Granatkristallen nur ternäre Teilsysteme eines umfassenderen polynären Komplexes vorkommen, die breite Mischungslücken aufweisen; eine ternäre vollständige Mischbarkeit ist in keiner der von ihm gegebenen Darstellungen zu bemerken.

Von besonderem Werte ist dem Verfasser die Vorarbeit von Ford, weil sie ihm ohne weiteres ermöglicht, auf Grund der Theorie der Vielstoffsysteme insbesondere der polynären Mischkristalle, die allgemeinere Frage nach der gegenseitigen Mischbarkeit aller Granatmineralien zu lösen, und diese Lösung in einer einfachen übersichtlichen Darstellung zum Ausdruck zu bringen. In einer solchen polynären Projektion der gesamten analytisch-statistischen Erfahrungsdaten sind dann auch alle vorhergehenden Darstellungen und Diskussionen Boekes und Fords leicht einzubeziehen. Als neue Errungenschaft einer solchen Übersicht ergibt sich aber dann auch deutlich das Vorhandensein etwaiger breiterer quaternärer und quinärer Mischungsräume der Granate, ein Gesichtspunkt, der bei den zweidimensionalen Darstellungen der früheren Autoren naturgemäß noch nicht möglich war.

---

1) Amer. Journ. of sc. [4], 40, 1915, 33.

Wir wollen den im Folgenden gegebenen Figuren zu Grunde legen die von Ford gefundenen annähernden binären und ternären Mischungsgrenzen, die er in folgenden ternären Teilsystemen angibt:

Pyrop-Almandin-Andradit; Spessartin-Almandin-Andradit;
Spessartin-Almandin-Grossular; Pyrop-Spessartin-Almandin;
Grossular-Spessartin-Andradit; Grossular-Almandin-Pyrop;
Grossular-Andradit-Pyrop; Grossular-Andradit-Almandin.

Die Auffassung Fords vom System Spessartin-Almandin-Pyrop kann der Verfasser allein nicht teilen; er hält demgegenüber an der Beweisführung Boekes fest, daß zwischen Pyrop und Almandin jedenfalls eine lückenlose Mischkristallreihe besteht. Im Übrigen ordnen sich die Ergebnisse Boekes ausgezeichnet in diejenigen Fords ein, so daß der Verfasser glaubt, daß auch bei einer späteren etwaigen genaueren Kenntnis des Chemismus der Granate doch im Großen und Ganzen das hier entworfene Bild unverändert bleiben wird, abgesehen von vielleicht geringfügigen Verschiebungen der hier gegebenen Mischungsgrenzen. Ein Unterschied in der Auffassung Boekes und Fords besteht auch in den Systemen[1]) Gr-Andr-Sp; Gr-Andr-Pyr; Gr-Andr-Alm, insofern als ersterer mit wachsendem Andraditgehalt der Kalkgranate eine abnehmende Mischbarkeit, Ford eine zunehmende verzeichnet. Der Unterschied ist ganz unwesentlich; in Fig. 1 und 2 ist mehr Fords Auffassung befolgt.

Bemerkenswert ist des weiteren, daß von dem im Fünfstoffsystem der bis jetzt genannten Granatmineralien möglichen zehn ternären Teilsystemen schon acht von Ford genauer untersucht worden sind, und daß in den noch nicht von ihm dargestellten Teilsystemen

Spessartin-Pyrop-Grossular und Spessartin-Pyrop-Andradit

die Mischkristallbildung schon in den binären Teilsystemen derselben recht gering ist, hebt doch auch Boeke ausdrücklich hervor, daß die Mischbarkeit des Spessartins mit Grossular gering ist; desgleichen ist die Mischbarkeit mit Andradit sowohl für Spessartin wie für Pyrop und dieser untereinander recht beschränkt. Die sehr spärlichen Vorkommnisse ternärer natürlicher Mischkristalle in den genannten Systemen bestätigte Ford.

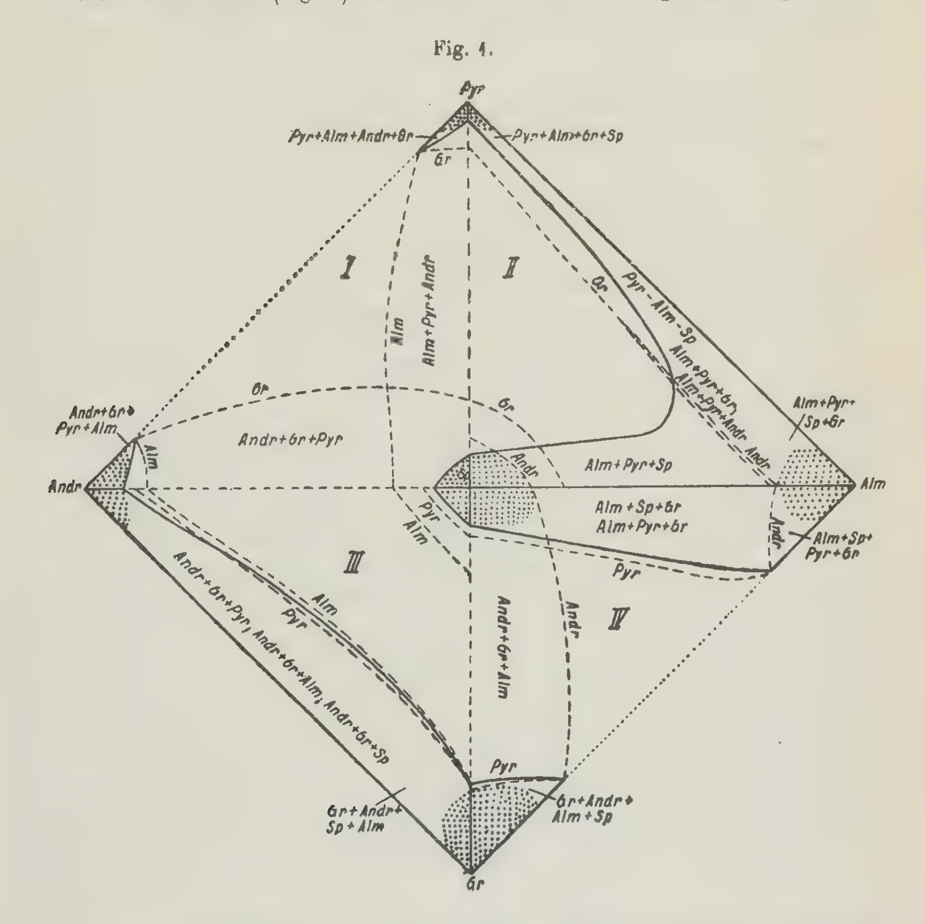
In den nachstehenden Figuren 1 und 2 sind nun die Projektionen sämtlicher Daten von Boeke und Ford vereinigt zu einer Darstellung des Fünfstoffsystems, in dem nach früheren Erörterungen zweckmäßig eine Komponente, der Spessartin, als singuläre Komponente in den Mittelpunkt der Darstellung verlegt worden ist. Das darstellende Polytop erscheint in sechs verschiedenen Projektionsebenen veranschaulicht, welche so gewählt sind, daß in Fig. 1 insbesondere die Mischungslücken in den Teilsystemen Pyr-Alm-Sp, Alm-Gr-Sp, Gr-Andr-Sp hervortreten, sodaß in dieser im Wesentlichen die Ergebnisse Boekes in einfacher Weise sich wiedergeben ließen. In Fig. 2 erhellt besonders schön die große ternäre Mischungslücke in den von Ford noch nicht berücksichtigten Systemen. Die Eigenart der polytopen Darstellung bringt es mit sich, daß die verschiedenen ternären Teilsysteme in ganz bestimmter Weise sich in den beiden Figuren wiederholen, doch ist eine Unterscheidung der Mischungsgebiete dadurch in ihnen angegeben, daß die Grenzen derjenigen Mischungsfelder stark ausgezogen sind, in denen die an den Ecken verzeichneten Komponenten mit Spessartin

1) Abkürzungen: Pyrop = Pyr; Almandin = Alm; Spessartin = Sp; Grossular = Gr; Andradit = Andr.

anisotrope Mischungen eingehen, während diejenigen gestrichelt erscheinen, für welche der Mittelpunkt darstellender Punkt der anderen in Betracht kommenden Komponenten ist. Für die näheren Einzelheiten der hier gewählten Darstellungsweise sei auf die theoretische Behandlung der polynären Darstellungen aufmerksam gemacht.

Die hier vorliegenden Figuren erlauben mit einem Male sämtliche Ergebnisse der Boekeschen und Fordschen Untersuchungen abzulesen und zu überblicken. Das Feld II (Fig. 1) ist mit Boekes Darstellung des entsprechenden

Fig. 1.

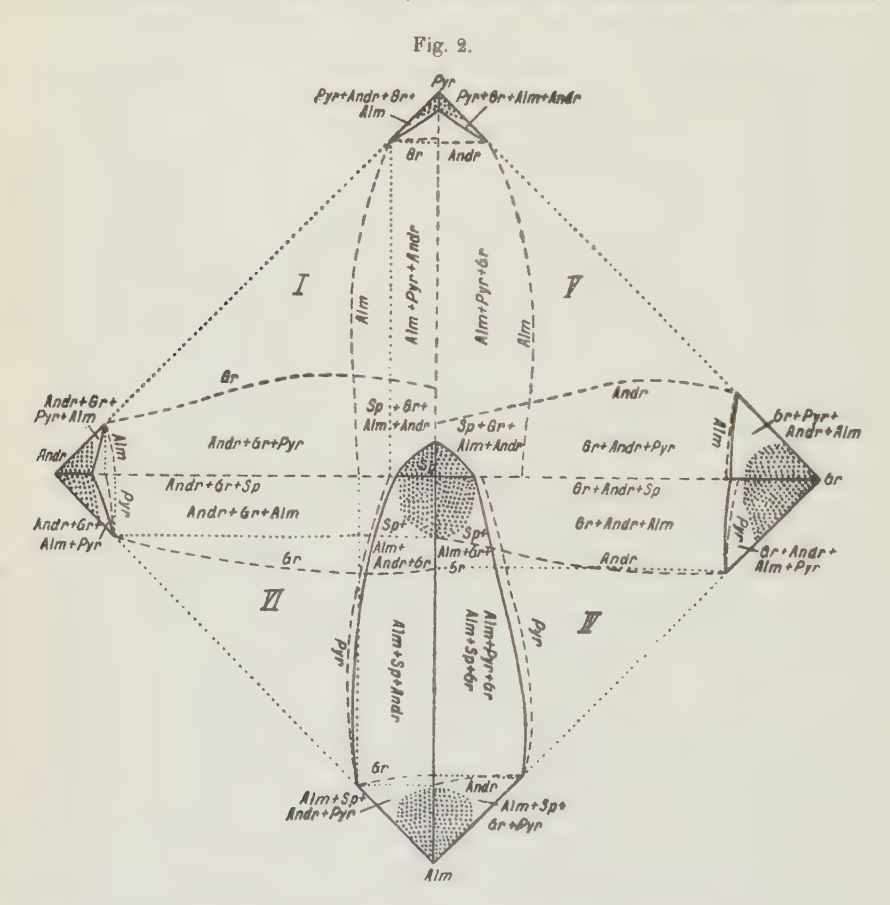


Teilsystems Pyr-Alm-Sp durchaus identisch, und in Abschnitt III tritt die von ihm gegebene ganz einfache Beziehung der Kalkgranate zu denen der anderen Gruppe in allen Einzelheiten in die Erscheinung. Eine eingehendere Diskussion der anderen Felder bedeutete nur eine Wiederholung der in Fords Untersuchung enthaltenen Daten; die eingetragenen Schemata geben jeweils die Gebiete der beobachteten natürlichen Mischkristalle wieder.

Als neuartiges Ergebnis der vorliegenden Darstellung erhellt, daß in der Granatgruppe die Fähigkeit zur Bildung quaternärer und quinärer Mischkristalle jedenfalls nur sehr klein ist; besondere Grenzen dafür anzugeben wäre nach der

Ansicht des Verfassers noch nicht in allen Einzelheiten zu billigen, doch ist nach den Regeln der Projektionswiedergabe polynärer Mischungsräume völlig klar, daß nur in der nächsten Umgebung der darstellenden Punkte der zu Grunde gelegten fünf Komponenten solche polynären Komplexe überhaupt auftreten könnten. Um davon eine Vorstellung zu vermitteln, ist daher in Fig. 1 und 2 durch Punkte das Projektionsfeld aller derartiger Mischkristalle angegeben, die solchen polynären Granaten entsprechen, auch sind Felder quaternärer Mischungsfälle kurz angedeutet. Man erkennt, daß noch am ehesten in dem Spessartin,

Fig. 2.



Almandin und Grossular der Natur sich solche polynären Komplexe auch auffinden lassen könnten.

Mit der figürlichen Darstellung stimmt vorzüglich die von Ford gegebene statistische Übersicht überein, derzufolge nur etwa 15% der untersuchten Granate polynäre Mischungen sind, etwa 60% aber ternäre Komplexe und nur 17% zwei Komponenten enthalten. Unter den ternären Gemengen sind vertreten Mischkristalle Gr + Andr + Alm mit 23%; Gr + Andr + Pyr mit 21%; Gr + Andr + Pyr und Gr + Alm + Pyr mit je 12%; Gr + Alm + Pyr mit 11%; Pyr + Alm + Andr mit 8%; Pyr + Alm + Sp mit 6%; Andr + Alm + Sp mit 5%;

Andr + Pyr + Sp mit 2 %; während die Kombination Gr + Pyr + Sp in ternären Mischungsfällen der seltenste ist. Diesen Beobachtungen entsprechen die Größen der Mischungsfelder.

5. P. Niggli (in Zürich): **Über den Beweis der möglichen Zähligkeit kristallographischer Achsen.** (Mit 1 Textfigur.)

Es ist unstreitbar eine der charakteristischen Eigenschaften kristallisierter Substanzen, daß ihre Symmetrieverhältnisse gewissen einschränkenden Bedingungen unterworfen sind. Es ist möglich diese auf eine einzige Annahme zurückzuführen, welche die mögliche Zähligkeit der Symmetrieachsen betrifft. Der Beweis, daß die Kristalle nur zwei-, drei-, vier- oder sechszählige Achsen besitzen können, ist daher für die Symmetrielehre von fundamentaler Bedeutung. Er läßt sich leicht auf Grund einer Voraussetzung ableiten, und ist deshalb mehrfach in einwandfreier Form gegeben worden.

Wir dürfen uns jedoch heute bereits in Elementarvorlesungen ohne große Bedenken auf den Standpunkt der diskontinuierlichen Struktur der Materie stellen, und da schien es mir wünschenswert die Ableitung so zu gestalten, daß sie unmittelbar an den Hauptsatz der Raumgitterlehre anschließt. Verstehen wir unter identischen Punkten eines Diskontinuums: von anderen Punkten parallel gleich umgebene Punkte, so läßt sich das Wesen raumgitterartiger Struktur durch den Satz kennzeichnen: In parallelen Richtungen sind die Identitätsabstände einander gleich. Alles was mit der Raumgitterlehre verträglich ist, muß mit diesem Satz in Übereinstimmung sein.

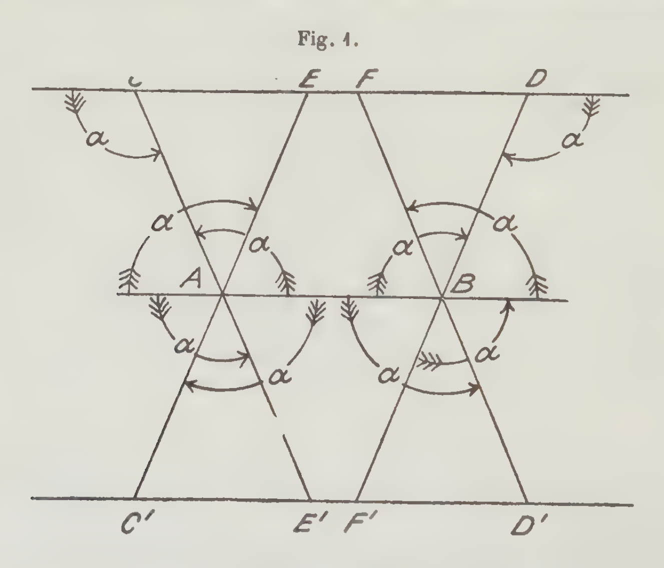
Zweckmäßig bezeichnet man als identische Achsen solche, die einander parallel sind und durch identische Punkte gehen. Sie müssen dann in parallelen Richtungen gewisse gleiche Abstände voneinander besitzen (unmittelbare Folge des Hauptsatzes). Daß jede Achse im homogenen Diskontinuum in Form von Parallelscharen identischer Achsen auftreten muß, ist ebenfalls eine aus der Grundvorstellung folgende Beziehung. Damit sind alle für den Beweis notwendigen Überlegungen mitgeteilt. Gewöhnlich führt man denselben nun indirekt; man hat dann die Anschaulichkeit für sich, jedoch ist die Darstellung etwas schleppend und nicht ganz befriedigend. Einen direkten Beweis ohne jegliche vorausgehende geometrische Überlegung für den Einzelfall, habe ich bereits an zwei Orten gegeben. Da in einem Referat[1]) im »Neuen Jahrbuch (bzw. Centralbl.) für Mineralogie« der Ansicht Ausdruck gegeben wurde: in den diesbezüglichen Formeln sei die Berücksichtigung beider Vorzeichen nicht notwendig, formal sogar unrichtig, scheint es mir am Platze, darauf nochmals zurückzukommen. Die Beweisführung ist nicht nur vollkommen richtig, die Benutzung von + und — Zeichen macht den Beweis erst vollständig.

Von der Parallelschar identischer Achsen greifen wir zwei benachbarte (a, b,) heraus. Senkrecht zu den Achsen denken wis uns eine Ebene gelegt, auf der wir die Fußpunkte markieren (A, B). Die Entfernung dieser beiden Punkte voneinander entspricht dem Abstand zweier identischer Achsen in der betreffenden Richtung. Da wir zwei benachbarte Achsen herausgegriffen haben, ist es der kürzeste Abstand in dieser Richtung; es sei aber ausdrücklich erwähnt, daß diese Einschränkung nicht absolut nötig ist. Die Formeln vereinfachen sich lediglich infolge Wegfalls eines gemeinsamen Faktors. Anderseits

1) A. Johnsen, Centralbl. f. Mineralogie 1921.

ist klar, daß es in unserm Belieben steht, diese Voraussetzung zu machen. Die zwischen den zwei Punkten liegende Strecke ist zugleich die Projektion eines Abstandes zweier identischer Punkte. In speziellen Fällen kann sie einem Identitätsabstande selbst entsprechen. Winkel α komme einer Deckoperation der Achse gleich. Wir fragen: wie groß kann α sein, wenn die Bedingung raumgitterartiger Struktur (homogenes Diskontinuum) erfüllt sein muß. Die Deckoperation ordnet den beiden Achsen a und b neue Achsen zu, in die sie nach ausgeführter Drehung übergehen. Alle diese Achsen sind untereinander und mit a und b identisch. Die Begründung für diesen Hilfsatz brauche ich wohl nicht zu geben. Wenn ich nun um a und b um denselben Winkel α, aber in einander entgegengesetztem Sinne drehe, werde ich auf die mit a und b identischen Achsen c und d geführt. Die Durchstichpunkte A, B, C, D der Achsen a, b, c, d bilden auf der Zeichenebene die Endpunkte eines Trapezes, d. h. $CD \parallel AB$. Da c und d identische Achsen sind, verlangt die Voraussetzung raumgitterartiger Struktur, daß CD ein ganzzahliges Vielfaches von AB sei. *Der Winkel α ist aber nur dann tatsächlich als Drehwinkel zulässig, wenn bei* **allen** *derartigen Drehungen die Abstände neu entstehender identischer Achsen parallel AB dieser Bedingung genügen.* Um das nachzuprüfen, muß ich berücksichtigen, daß die Identitätsabstände von zentrosymmetrischem Charakter sind, und daß der Drehsinn beliebig ist. Immer wenn er für a und b in entgegengesetztem Sinn angenommen wird, entstehen zwei neue identische Achsen, deren Fußpunkte auf einer Parallelen zu AB liegen. Das ist in der genannten Kritik übersehen worden, offenbar deshalb, weil figürlich nur der eine Fall dargestellt ist und die Konstruktion des Gegenbeispiels dem Leser überlassen wurde. Fig. 1 zeigt nun die Gesamtkonstruktion. Man

Fig. 1.



sieht sofort, daß die Figur zu AB spiegelbildlich ist, es braucht daher nur die eine Seite diskutiert zu werden. Da $AC = BD = AE = BF = AB$, lautet die Bedingung für CD:

$$CD = AB - 2 \cdot AB \cdot \cos\alpha = n \cdot AB, \tag{1}$$

wobei n eine ganze positive Zahl einschließlich Null ist. Anderseits wird

$$EF = AB + 2 \cdot AB \cdot \cos\alpha = n \cdot AB. \qquad (2)$$

Sind diese beiden Bedingungen erfüllt, so ist von selbst

$$CE = FD = (CD - EF) = n \cdot AB, \qquad (3)$$

wobei das n in den verschiedenen Gleichungen natürlich nicht den gleichen Zahlenwert bedeutet.

Alle diese Bedingungen laufen auf die eine hinaus: es muß $2 \cdot AB \cdot \cos\alpha$ selbst ein Vielfaches von AB sein, oder mit anderen Worten

$$\cos\alpha = \frac{n}{2}. \qquad (4$$

Um die Frage zu entscheiden, ob das n in dieser neuen Gleichung (früher hatte ich es mit N bezeichnet) eine positive oder negative ganze Zahl sein dürfe, müssen wir die Gleichungen und die Konstruktion etwas näher betrachten. $n \cdot AB$ der rechten Seiten der Gleichungen (1) und (2) wird Null oder positiv, wenn n der Gleichung (4) $+$ oder ± 0 bzw. -1 ist. Muß aber dieses $n \cdot AB$ wirklich positiv sein? Denken wir uns α sehr groß oder sehr klein, so kreuzen sich $C'AE$ und $D'BF$ oder $E'AC$ und $F'BD$, und unsere Gleichungen sind nurmehr richtig, wenn wir auf der einen Seite die Zeichen umkehren. Das ist auch selbstverständlich; denn, wenn wir die Richtung CD nach links hin mit $+$ bezeichenen, müssen wir sie konsequenterweise nach rechts hin mit $-$ in Rechnung stellen. Damit wird unsere Bedingung genauer zu:

$$\cos\alpha = \frac{\pm n}{2},$$

also zu der Formel, die ich in meinen beiden Ableitungen gab, die sich ja mit der jetzt etwas ausführlicheren vollkommen decken. Zugleich hoffe ich gezeigt zu haben, daß die in dem Referat vorgeschlagene Abkürzung nicht statthaft ist, weil dann der Beweis wegen Nichtberücksichtigung aller möglichen Fälle das Zwingende verliert. Auf ein anderes in diesem Referat befindliche Mißverständnis komme ich später zu sprechen.

6. P. Niggli (in Zürich): Über Mischkristallbildung und Polymorphismus.

Anzeige und Bemerkungen zu folgenden zwei Büchern:

G. Tammann: Die chemischen und galvanischen Eigenschaften von Mischkristallen und ihre Atomverteilung. Ein Beitrag zur Kenntnis der Legierungen. Verlag von Leopold Voß, Leipzig, 1919. 239 Seiten.

A. Smits: Die Theorie der Allotropie. Verlag von J. A. Barth, Leipzig, 1921. XVI und 560 Seiten.

Zwei Bücher sollen hier angezeigt werden, deren Studium für jeden Kristallographen und Mineralogen unerläßlich ist.

G. Tammann untersucht in seinem Werk das chemische und galvanische Verhalten, das eine Reihe von Mischkristallen der Schwermetalle darbieten. Es gelingt ihm zu zeigen, daß diese Eigenschaften (im Gegensatz zu den physikalischen) innerhalb eines bestimmten Temperaturgebietes sich mit der Zusammen-

setzung der Mischkristalle diskontinuierlich ändern. Der Grund liegt nach Tammann in der bestimmten Atomverteilung und dem Fehlen eines Platzwechsels beider Atomarten im Raumgitter. Läßt man auf die Kristalle einer kontinuierlichen Mischkristallreihe, deren einer Bestandteil in einem Lösungsmittel löslich, der andere aber unlöslich ist, dieses Lösungsmittel hinreichend lange Zeit einwirken, so nimmt man folgendes wahr: Die ganze Reihe zerfällt ihrem Verhalten nach in drei Teile. 1. Innerhalb einer bestimmten Zusammensetzung der Mischkristalle gehen überhaupt keine nachweisbaren Mengen der unedlen Atomart in Lösung. 2. In einem mittleren Konzentrationsgebiet wird nur ein Teil dieser Komponente verloren und 3. in einem letzten Zusammensetzungsgebiet wird vom Lösungsmittel die gesamte Menge der unedlen Atomart extrahiert. Es lässt sich somit eine Einwirkungsgrenze erkennen. Sie gibt an, von welcher Zusammensetzung an die Schutzwirkung der in größerer Menge vorhandenen edlen Komponente eine derartige ist, daß ein bemerkbarer Angriff des Lösungsmittels überhaupt nicht erfolgen kann. Eine solche Schutzwirkung ist ohne weiteres verständlich, wenn der Angriff des Lösungsmittels von der Oberfläche aus statthat. Dringt das Agens jedoch in das Gitter ein, so sagt die feststellbare Grenze, daß der Prozeß sich nur dann auswirken kann, wenn dem Agens bestimmte Wege zur Verfügung stehen. Die Einwirkungsgrenzen liegen nun bei manchen der untersuchten einfachen Legierungen bei $\frac{1}{8}$ oder Vielfachen von $\frac{1}{8}$ Molgehalt an inaktivem Metall. Tammann gelingt es, dies in Beziehung zu setzen mit einer wahrscheinlichen Atomverteilung in den, ihrer Struktur nach meist bekannten, Mischkristallen.

Er verlangt von der Atomverteilung, die er die normale nennt, folgendes: Sie muß erstens der Symmetrieforderung genügen, d. h. es werden die sich ersetzenden Atome als ungleichwertig betrachtet, aber sie finden sich in einer derartigen relativen Lage zueinander, daß der Gesamtstruktur die gleiche Symmetrie zukommt, wie den Strukturen der Einzelkomponenten. Außerdem soll die bestmögliche Durchmischung herrschen, sofern die Mischkristalle bei hoher Temperatur, bei der noch die Möglichkeit des Platztausches bestand, gebildet wurden. Von allen möglichen Atomverteilungen wäre die normale die stabilste unter den gegebenen chemischen Verhältnissen. Sie soll stabiler sein als eine, die wohl der Forderung der relativ guten Durchmischung, nicht aber der Forderung der Symmetrie entspricht. Verteilungen, die wohl den Symmetrieansprüchen, nicht aber denjenigen bestmöglicher Durchmischung genügen, werden in gewissem Sinne ebenfalls im Nachteil sein. Außerdem sind noch regellose Verteilungen, schlierenartige Anhäufungen der einen Atomart, regelmäßige Verteilungen niedriger Symmetrie denkbar.. Alle diese werden als Raumgitterisomere betrachtet. Die normale Verteilung läßt sich bei gegebener Struktur der Einzelkomponenten für bestimmte einfache Mischungsverhältnisse konstruieren. Tammann versucht dies an mehreren Beispielen, und er setzt die Resultate in Beziehung mit den experimentell bestimmten Einwirkungsgrenzen. Die Art, wie er das erstere tut, ist nicht die einfachst mögliche, auch steht die angewandte Nomenklatur in Widerspruch mit den kristallographischen Grundlehren. Es hat zum Beispiel keinen Sinn, ein einfaches Würfelgitter ein Achtpunktgitter zu nennen; und direkt falsch wird diese Bezeichnung, wenn im Gegensatz dazu das flächenzentrierte Gitter ein Vierzehnpunktgitter genannt wird. Die Zählung ist in beiden Fällen eine verschiedene. Richtig wäre von Ein- und Vierpunktgittern zu sprechen. Indem Tammann gewisse Forderungen stellt für das Fortschreiten eines nur eine Atomart betreffenden Zersetzungsprozesses (das Agens muß je

nach seiner Natur ein, zwei oder vier benachbarte unedle Atome fortschreitend vorfinden), sucht er das $\frac{1}{8}n$ Gesetz verständlich zu machen. Übrigens wurden experimentell auch Abweichungen von diesem Gesetz konstatiert. Da sie bei bestimmten angreifenden Agentien auftreten, werden sie der speziellen Wirkungsweise dieser und nicht einer von der normalen abweichenden Verteilung zugeschrieben. Einer ähnlichen Diskussion wird das galvanische Verhalten der Mischkristalle unterworfen. Schließlich wird das Problem der Mischkristallbildung und der Behandlung von Fragen, die das chemische Verhalten derartiger Körper betreffen, von den gewonnenen Gesichtspunkten aus allgemein abgehandelt. Tammann wendet sich gegen die Betrachtung der Mischkristalle als feste Lösungen. Platzwechsel ist nur bei hohen Temperaturen möglich, ohne solchen läßt sich aber ein Vergleich mit Lösungen nicht ziehen. Die thermodynamische Behandlung der Mischkristallbildung wird nach Tammann überhaupt meistens ein Ding der Unmöglichkeit sein, da eigentliche Gleichgewichte fehlen. Die atomistische Betrachtungsweise führt weiter. Mehrfach wird auch auf die optischen Anomalien hingewiesen, und diese werden mit nicht normaler Verteilung in Zusammenhang gebracht.

Von ganz anderen Gesichtspunkten geht A. Smits in seinem Buch über die Allotropie aus. Smits stützt sich bei seiner Betrachtung auf die bei gasförmigen und flüssigen Systemen erkennbaren molekularen Eigenschaften, die er auf die festen Phasen überträgt. Die ganze Behandlungsweise ist eine thermodynamische und phasentheoretische. Mischkristallbildung ist das Normale, sie spielt für die Erklärung des Polymorphismus eine große Rolle. Im flüssigen oder gasförmigen Zustand treten eine Verbindung oder ein Element meistens in verschiedenen einander isomeren oder polymeren Molekülen auf. Diese Erscheinung bezeichnet Smits als Molekularallotropie. Wenn nun im kristallisierten Zustand der betreffende Stoff in mehreren Modifikationen auftritt (Phasenallotropie), so hat das nach Smits seinen Grund in eben dieser Molekularallotropie. Untersucht man irgend eine Modifikation eines solchen Stoffes näher, so sieht man, daß sie sich unter gewissen Umständen wie ein mehrkomponentiges System verhält. Die Ursache dieses Verhaltens ist die auch im festen Aggregatszustand auftretende innere Komplexität. Selbst im Kristall ist Molekularallotropie vorhanden. Die verschiedenen Modifikationen entsprechen gewissermaßen flüssigen Schichten mit anderer Konzentration an den einzelnen Molekülarten. Das scheinbare unäre Verhalten einer Phase resultiert, wenn zwischen diesen Molekülen inneres Gleichgewicht besteht. Die Hypothese behauptet also, daß sich Umwandlungspunkt, Schmelzpunkt, Siedepunkt, kritische Punkt usw. eines unär verhaltenden allotropen Stoffes nicht auf eine Molekülart, sondern auf ein inneres Gleichgewicht verschiedener Molekülarten beziehen. Die Kristalle sind nicht aus einer einzigen Molekülart hervorgegangene Gebilde, sie sind Mischkristalle der verschiedenen Molekülgattungen. Dem monoklinen Schwefel ist zu einem bestimmten Prozentsatz auch das dem rhombischen Schwefel zu Grunde liegende Molekül beigemischt und umgekehrt. Vom phasentheoretischen und thermodynamischen Standpunkt muß somit die Behandlung der festen Phasen derjenigen der flüssigen vollkommen analog sein. Es leuchtet ein, daß auf Grund dieser Hypothese anormales Verhalten der Kristallarten als inneres Ungleichgewichtsphänomen gedeutet werden muß. Das Interessante und Wichtige ist nun folgendes:

Indem Smits diese Systeme als pseudounäre (in Wirklicheit mehrkomponentige) Systeme auffaßt, gelingt es ihm, Diagramme zu entwerfen, die vor-

aussagen lassen, was geschieht, wenn die Bedingungen derartige sind, daß die inneren Gleichgewichte nicht erreicht werden. Er kann dann sagen, welchen Effekt beispielsweise rasches Abkühlen einer Schmelze hat und in welcher Weise die Modifikationsbildung von der Vorbehandlung abhängig ist. Man ersieht sofort, daß es sich hier um die Lösung einer Aufgabe handelt, die von ganz besonderem mineralogischen Interesse ist. Denn bei den natürlichen Vorkommnissen haben wir es höchst selten mit vollkommenen Gleichgewichten zu tun. Gelingt es nun durch gewisse experimentell verifizierbare Annahmen über die innere Beschaffenheit der Phasen etwas auszusagen, das uns gestattet anzugeben, was geschieht, wenn die äußeren Bedingungen in bestimmter Weise wirksam sind, so wird der Erkenntnis ein neues wichtiges Gebiet erschlossen. Wir würden dann verstehen lernen, warum sich beispielsweise unter bestimmten Umständen (die mit den Stabilitätsfelderbedingungen nichts zu tun haben) TiO_2 als Rutil, unter anderen als Anatas oder Brookit ausscheidet.

Das Buch von Smits gibt vom thermodynamischen Standpunkte aus die allgemeine Theorie der Erscheinungen, sofern die oben erwähnte Hypothese Geltung hat. Außerdem werden eine Reihe konkreter Fälle, die experimentell erforscht wurden, eingehend behandelt, wobei rein chemische und elektrochemische Vorgänge in Berücksichtigung gezogen werden. Eine derartige Fülle von Beobachtungstatsachen wird in diesem Werke mitgeteilt, daß allein die Kenntnis dieser und die Erkenntnis, daß alle diese Erscheinungen in einem gewissen näher erforschbaren Zusammenhang stehen, eine wertvolle Bereicherung darstellt.

Doch der Theorie von Smits erwachsen vom kristallographischen Standpunkte aus schwere Bedenken, die der Verfasser selber fühlt. Er widmet der Interpretation der Röntgenspektren von Kristallen einen besonderen Abschnitt. Er interpretiert den Ausdruck: in jedem Kristall sind im allgemeinen verschiedene Molekülarten vorhanden, möglichst weit und versteht unter verschiedenen Molekülarten eines Stoffes nicht nur Isomere und Polymere, sondern auch die elektrisch geladenen Dissoziationsprodukte, Ionen und Elektronen. Ja in einer Anmerkung wird sogar vermutet, daß Teilchen lediglich auf Grund verschiedener Stellung oder Orientierung im Raumgitter in obigem Sinne verschieden sein können!

Durch eine solche Auslegung wird aber die prinzipielle Schwierigkeit nicht berührt. Smits setzt voraus, daß die als verschieden zu bezeichnenden Molekülarten in wechselnden Verhältnissen die Kristalle aufbauen, und daß sie mit den die verschiedenen Modifikationstypen beherrschenden Bausteinen identisch seien. Die Grundvoraussetzung, daß Mischkristalle thermodynamisch, wie Flüssigkeiten und Gase behandelt werden können, steht außerdem im Gegensatz zu den Tammannschen Anschauungen. Es möge mir daher gestattet sein, einige allgemeine Bemerkungen vom kristallographischen Standpunkte aus zu den beiden hervorragenden Werken zu machen.

Zum Begriff des kristallisierten Zustandes der Materie gelangen wir von zwei Seiten her; und es ist für die Einstellung irgendwelchen Problemen gegenüber, die diesen Zustand betreffen, von Bedeutung, diese Doppelheit zu erkennen. Wir sprechen von drei Aggregatszuständen, dem gasförmigen, flüssigen und festen. Dabei können wir, wie das historisch gerechtfertigt ist und wie es beispielsweise Ostwald in seinem »Grundriß der allgemeinen Chemie« auch heute noch tut, die Formeigenschaften bzw. die Viskositätsverhältnisse zur Grundlage nehmen. Jedermann weiß, daß der so erhaltene Begriff »fester Aggregatszustand« sich in keiner Weise deckt mit dem Begriff Kristall. Etwas klarere Vorstellungen

gewinnen wir, wenn von den *Phasen* und nicht den Aggregatszuständen ausgegangen wird. Im Prinzip handelt es sich um den gleichen Standpunkt, eine Substanz tritt jedoch dann in so vielen verschiedenen kristallisierten Phasen auf, als sie verschiedene Kristallarten bildet. Derartige Betrachtungweisen führen nun dazu, den kristallisierten Zustand zu parallelisieren mit den molekulardispersen Zuständen, die wir Gase und Flüssigkeiten nennen, also mit Zuständen, die nur statistisch behandelt werden können. Offenbar ist dies der Ausgangspunkt für *Smits*. Das ist aber nicht der einzige Weg, der zum Begriff Kristall führt. Der Kristall ist zugleich ein Einzelindividuum und als solches mit den Einzelindividuen der gasförmigen und flüssigen Phasen in Parallele zu stellen. Das Atom ist bereits ein sehr kompliziertes System mit variabler Struktur. Es ist für die moderne Physik nicht mehr das Konstante, Unteilbare und Unveränderliche, das bei allen physikalisch-chemischen Vorgängen erhalten bleibt. Ihm selbst kommen verschiedene mögliche Zustände zu. Durch besondere Elektronenverteilung (Elektronenabgabe oder -aufnahme) entsteht das Ion. Stellen die Atome bereits komplexe Strukturtypen der Materie dar, so sind sie doch nicht deren Endtypen. Die Atome sind *Bausteine* für Gebilde höherer Ordnung, für die Verbindungen erster Ordnung und die Koordinationsverbindungen. Den so entstehenden Molekülen und Molekülverbindungen kommt doppelte Variabilität zu, die inneratomare und die innermolekulare. Morphologisch strukturell leiten nun die Verbindungen höherer Ordnungen zu den Kristallen über. Das Prinzip der Bildung von Koordinationszentren erfährt im kristallinen Bau seine vollkommene Ausgestaltung. Gewisse Teilchen wollen sich räumlich möglichst gleichmäßig von anderen umgeben. Beschränkt sich diese Bestrebung auf Einzelzentren, so resultieren noch für sich bewegliche Moleküle; wird sie Allgemeinprinzip, so bilden sich Kristalle. Die Kristalle stellen nicht Koordinationsverbindungen schlechthin dar, sie repräsentieren eine neue Klasse von Verbindungen, die *Kristallverbindungen*, die zu den Koordinationsverbindungen sich etwa verhalten, wie diese zu den einfachen. Der so erkennbare Zusammenhang steht als Ganzes in fundamentalem Gegensatz zu dem auf dem Phasenprinzip beruhenden Zusammenhang. In dem einen Fall entspricht der Kristall dem Einzelteilchen der molekular dispersen Phasen, in dem anderem Fall der Teilchengesamtheit. Das führt zu *verschiedener Beurteilung* ein- und desselben physikalisch-chemischen Vorganges, der sich in dem Kristall abspielt. Denken wir an Mischkristalle. Wird der kristallisierte Zustand als gleichartig der gasförmigen und flüssigen Phase betrachtet, so führt die konsequente Weiterverfolgung zu dem von *Smits* eingenommenen Standpunkte. Mischkristalle sind feste Lösungen und lassen sich thermodynamisch behandeln wie flüssige Lösungen und Gasgemische. Sehen wir die Kristalle als einen besonderen Verbindungstyp an, so *denkt man bei Mischkristallen unwillkürlich an den Vorgang der Substitution, wie ihn die gewöhnliche Molekularchemie* kennt. Welche Anschauung ist nun die richtige?

Die Antwort ist die in solchen Fällen gewöhnliche: beide Anschauungen haben ihre Berechtigung. Aber es muß von beiden Seiten der gegnerische Standpunkt berücksichtigt werden. Mit anderen Worten: *in eben dieser Zweiheit liegt das eigentlich Charakteristische des kristallisierten Zustandes der Materie.* Jeder Mineraloge weiß, daß die Auffassung der Mischkristallbildung als Substitutionsvorgang eine Fülle von Erscheinungen verständlich macht. Wir wissen insbesondere seit den Arbeiten *Tschermaks*, daß gleiche Atomzahl einander sonst fernstehender Verbindungen häufig Mischkristall-

bildung ermöglicht. Wenn neuerdings Vegard[1]) röntgenometrisch den Beweis für atomistischen Ersatz bei Mischkristallen erbringen konnte, hat er nur auf einem rein physikalischen Wege dartun können, was die Kristallographen schon lange aus anderen Gründen als festehend annehmen mußten. Daß derartige Substitutionen in beliebigem Verhältnis erfolgen können, hat seine Ursache lediglich in der Unbegrenztheit der Kristallverbindungen. Aber es wäre falsch, wenn man glauben würde, das Gittersubsitutionsprinzip mache alle Erscheinungen der Mischkristallbildung verständlich. Es gibt viele Kristalle variabler Zusammensetzung, die sich dem nicht unterwerfen. Vor Kurzem erst hat Jakob in dieser Zeitschrift für eine Reihe derartiger Fälle eine plausible Erklärung gegeben, und bereits 1916 habe ich in ähnlichem Sinne darüber geschrieben. Mischkristall und Mischkristall kann seiner Natur nach etwas Grundverschiedenes sein. Ein Beispiel: Magnetkies ist in seiner Zusammensetzung in der Weise variabel, daß auf ein *Fe*-Atom mehr als ein *S*-Atom kommen. Der in Hinsicht auf die Formel *FeS* überschüssige Schwefelgehalt ist vom Dampfdruck abhängig. Eine Substitution im Gitter (*FeS* durch *S* ersetzt) kommt sicherlich nicht in Frage. Wir werden uns vorstelten müssen, daß auch die Kristallverbindung *FeS* (Magnetkies) in gewissem Sinne zu Polysulfidbildung neigt. In den raumgitterartig struierten Kristallraum treten je nach dem Dampfdruck Schwefelatome ein und werden durch restliche Valenzbeträge lose gebunden. Die Verteilung dieser S_2 Komplexe (an Stelle der *S*-Atome) muß eine so regellose und vieleicht zeitlich variable sein, daß die Gittersymmetrie, die dem Grundbau *FeS* zukommt (mindestens für makroskopische Betrachtung), kaum gestört wird. Hier haben wir es somit mit Erscheinungen zu tun, die denen in flüssigen und gasförmigen Gemischen analog sind. Eine thermodynamische Behandlung (Feststellung des Dampfdruckes) ist möglich, und es erhebt sich lediglich die Frage, inwiefern die Einschränkung der Beweglichkeit in der Verteilung und der Gleichgewichtseinstellung bemerkbar wird. Fälle wie der erwähnte sind häufig. Bei Silikaten, ich erinnere an die Jakobsche Auffassung der Nephelinmischkristalle, mögen sie neben einfachem Atomersatz die Regel sein. Der Charakter dieser losen Bindung der hinzukommenden Radikale, die am Gitteraufbau nicht eigentlich teilnehmen, kann natürlich ein verschiedener sein. Es ist denkbar, daß derartige Teilchen sich ziemlich frei im Gitterraum bewegen. Vielleicht stellen nach den neueren Untersuchungen von Weigel, Nacken und Scheumann gewisse Zeolithe, soweit der Wassergehalt in Frage kommt, derartig disperse Systeme mit Kristall als Dispersionsmittel dar. Grandjeans Versuche in gleicher Richtung sprechen sehr dafür. Die oben vermerkte Doppelstellung des kristallisierten Zustandes tritt somit gerade bei der Mischkristallbildung in Erscheinung. Deshalb wäre es an sich möglich, daß für ihre Sonderfälle sowohl Tammann als auch Smits im Recht sind.

Jetzt müssen wir jedoch die einzelnen Theorien näher betrachten. Eine der Grundannahmen von Tammann ist die, daß in einfachen Mischkristallen, die nach dem Prinzip des Atomersatzes, also dem Substitutionsprinzip gebaut sind, die einander ersetzenden Atome ungleichwertig sind. Im Mischkristall Silber-Gold müssen nach ihm die *Au*-Atome an ganz bestimmten Stellen stehen, damit die Symmetrie nicht erniedrigt wird, die Verteilung muß eine symmetrische sein. Für einfache Verhältnisse zwischen *Ag* und *Au* lassen sich leicht solche

---

1) L. Vegard, Phys. Zeitschrift **18**, S. 93, 1917, und Zeitschrift für Physik **5**, 1921, S. 17.

Anordnungen konstruieren. Systematisch ist in meiner »Kristallographie des Diskontinuums« die Problemstellung erläutert worden. Für beliebige Prozentgehalte wird die Konstruktion schwieriger, die Perioden werden sehr groß. Ist nun diese Annahme gerechtfertigt? Es ist eine Erfahrungstatsache, daß sich in einfachen Kristallen fast ausschließlich nahe verwandte Elemente substitutiv ersetzen, insbesondere solche, die im periodischen System den gleichen Vertikalkolonnen angehören. Schon die Anfangsglieder der Reihen nehmen im Allgemeinen eine Ausnahmestellung ein. Derartige verwandte Atome sind jedoch vermutlich von gleichem äußeren Bau. Die Möglichkeit, daß sie kristallstrukturell als gleichwertig zu bezeichnen sind, ist somit durchaus vorhanden. Dann würde aber die Tammannsche Bedingung unnötig sein. Eine regellose Verteilung würde die Struktursymmetie nicht beeinflussen. Die Vegardschen röntgenometrischen Untersuchungen scheinen in der Tat zu zeigen, daß spezielle Anordnungen nicht auftreten. Nun kann allerdings Tammann die bei Mischkristallen zu findenden, oft gesetzmäßigen optischen Anomalien als Stütze seiner Anschauungen ansprechen, indem er sie als Äußerung der nicht normalen Verteilung erklärt. Jedoch brauchen dabei nur Spannungserscheinungen durch schlierenartige oder besonders gehäufte Verteilung der einen Atomart eine Rolle zu spielen; es ist nicht notwendig die Symmetriequalität der einzelnen Bausteine als verschieden anzusehen. Daß eine möglichst gleichmäßige Verteilung bei möglichem Platzwechsel gegenüber schlierenartiger Verteilung bevorzugt ist, braucht nicht mehr erörtert zu werden. Ob jedoch für die thermodynamische Behandlung die Unterschiede von Belang werden, bleibt dahingestellt. Die Tammannschen Ergebnisse können ihrer ganzen Bedeutung nach erst richtig gewürdigt werden, wenn versucht worden ist, die Einwirkungsgrenzen rein statistisch zu deuten. Vorläufig sieht man das Zwingende seiner Schlußfolgerungen noch nicht völlig ein.

Smits Annahme, das der Grund für die Phasenallotropie in der Molekularallotropie liegt, möchte ich in jeder Hinsicht beipflichten. Zwischen der Molekularkonstitution der Lösung und der Art auskristallisierender Modifikationen herrschen so enge Beziehungen, daß eine solche Folgerung gerechtfertigt erscheint. Den einzelnen Kristallverbindungen entsprechen gewissermaßen molekulare Vorstufen. Auch dem Satz, daß jede kristallisierte Phase eines allotropen Stoffes ein Zustand ist, welcher sich unter gewissen Umständen wie eine mehrkomponentige Phase verhalten kann, wird man mit Rücksicht auf die Smitschen Versuche zustimmen müssen. Die Art, wie nun aber beide Erkenntnisse zu einer Einheit verbunden werden, scheint mir zu sehr auf den Phasenbegriff zugeschnitten zu sein und zu wenig Rücksicht zu nehmen auf den Kristall als strukturelle Einheit. Wenn wir zwei Modifikationen wie Rutil und Anatas (der Substanz TiO_2) betrachten unter Zugrundelegung der von Vegard errechneten Struktur, so verstehen wir sehr wohl, daß jeder dieser beiden Formen bestimmte Polymerisationsprodukte in der Lösung zugeordnet werden können. Die Orientierung der Strukturmotive ist aber in beiden Fällen eine so verschiedene, daß von Mischkristallen im gewöhnlichen Sinne keine Rede sein kann. Auch eine Vorstellung, wie die der Mischungen $FeS \ldots S$ erscheint unmöglich. Es ist auch nicht vorstellbar, wie in ein stabiles Kristallgittersystem Moleküle gleicher Größe sich einlagern könnten. Vor allem aber müßten wir dann innerhalb einer Kristallart viel stärkere Abweichungen der optischen Konstanten voneinander finden als das der Fall ist.

Ist denn überhaupt die Annahme nötig, daß die Kristalle Mischungen der gleichen Molekülarten seien, die in der Lösungs- oder Gasphase auftreten? Zu-

nächst ist die Annahme in dieser Form überhaupt unstatthaft. Der Kristall ist als neuer Verbindungstyp etwas anders als das Molekül der molekulardispersen Phasen. $[CO_3]^{--}$ im Calcit ist an sich etwas anderes als $[CO_3]^{--}$ in wässeriger Lösung. Wir könnten höchstens sagen, daß die Komplexität innerhalb der festen Phasen durch die gleichen Umstände bedingt wird, wie die der flüssigen und gasförmigen, daß also Variationen, die denen isomerer und polymerer Produkte entsprechen auch in den Bausteinen der Kristalle zu finden sind. Aber es ist meiner Ansicht nach auch möglich wie folgt zu kalkulieren: Der Molekularallotropie entsprechen die verschiedenen Modifikationen[1]), die innere Komplexität der Einzelphase ist durch die innere Variabilität, die Pluralität der atomaren, der molekularen und der kristallstrukturellen Zustände bedingt. Wir wissen ja, daß bereits das Atom in seinem Bau variabel ist; Radikale zeigen weitere Veränderungsmöglichkeiten, und schließlich sind auch die Raumgitterkonstanten und die verschiedene Baugruppen verbindenden Vektoren mit Temperatur und Druck veränderlich. Smits selbst scheint eine derartige Deutung in Betracht gezogen zu haben. Er schreibt jedoch: »Wenn aber diese Art[2]) der Komplexität die einzige im ganzen System wäre, so würde sie nur in der festen Phase vorkommen, und dieser Umstand könnte dann zu eigentümlichen Schwierigkeiten führen. Denn obwohl man auf Grund dieser Komplexität in der festen Phase allotropische Umwandlungen und gewisse Verzögerungserscheinungen in der festen Phase plausibel machen kann, so würde es doch nicht möglich sein, den etwaigen Einfluß der Vorgeschichte der gasförmigen, bzw. flüssigen Phase auf die Erstarrungserscheinungen, bzw. auf die Eigenschaften der neugebildeten festen Phase auf plausible Weise zu erklären ... und so würde dann das Einheitliche in der Betrachtungsweise verloren gegangen sein.

Diesem Einwand möchte ich kein großes Gewicht beilegen. Die innere Komplexität besteht ja auch im molekulardispersen Zustand, neu hinzu kommt nur die kristallstrukturelle Variabilität, die ihren Grund oft in der inneratomeren und innerradikalen haben wird. In Berücksichtigung dieses Umstandes bleibt die Einheit in der Betrachtungsweise gewahrt und wird der Einfluß der Vorgeschichte der gasförmigen, bzw. flüssigen Phase verständlich. Es wird nur der Kristall mehr mit dem Einzelindividuum der molekulardispersen Phase parallelisiert als mit der Gesamtheit. Denkbar ist es, daß Abweichungen dieser Art Anklänge an die Struktur anderer Molekelarten der gleichen Substanz aufweisen, daß also in diesem Sinne eher von einem »Mischkristall« gesprochen werden kann. Die phasentheoretische-diagrammatische Veranschaulichung wäre aber häufig nur ein Bild, bei dem insbesondere die Konzentrationsachse eine andere als die gewöhnliche Bedeutung hat.

Ich glaube, daß es gut ist, wenn man sich immer bewußt bleibt, wie komplex und kompliziert schon ein einfacher Kristall ist; dann wird man für die Ungleichgewichtserscheinungen nicht nach besonderen Ursachen suchen, die dem Kristallbau an und für sich fremd sind. Das große Verdienst Smits bleibt es jedoch, gezeigt zu haben, daß auch diese Erscheinungen ein gesetzmäßiges System

---

1) Wobei aber noch Rücksicht zu nehmen ist auf die von mir mehrfach vorgeschlagene Zweiteilung der Modifikationen.

2) Er bezieht das mehr auf »verschiedene Stellung oder Orientierung im Raumgitter«, offenbar spielen aber Anordnungsunterschiede im Kleinen (Entfernung von Atomen einer Gruppe, Elektronenverteilungen) eine größere Rolle.

bilden, und daß sie miteinander in Beziehung stehen. Ich glaube, daß es möglich ist, durch einfache Umdeutung diese Erkenntnis der weiteren Forschung über den Polymorphismus und Isomorphismus dienstbar zu machen. Ja, man darf meiner Ansicht nach noch weiter gehen. Bei manchen, insbesondere organischen Verbindungen bleibt zum mindesten möglich, daß verschiedene Isomere sich am gleichen Gitterbau beteiligen, daß also dafür die Betrachtung von Smits zutrifft. Und wenn wir Mischkristalle vom Typus »Magnetkies« vor uns haben, ist der direkte Zusammenhang mit der molekularen Mannigfaltigkeit in der Lösungsphase ebenfalls gegeben. Die Komplexität der festen Phasen ist graduell und ursächlich eine verschiedene, ohne derart zu sein, daß auf eine im Großen gültige einheitliche Betrachtungsweise Verzicht geleistet werden muß.

XXVIII. Auszüge.

Besprechungen von P. Niggli unter Mitwirkung von K. Faesy.

(Fortsetzung.)

F. Becke gibt in seinen »Petrographischen Beobachtungen an den von F. Kerner gesammelten Gesteinen aus Nordostalbanien«, Denkschriften Akad. d. Wiss. Wien, Math.-nat. Kl., 95. Bd. (1918) mehrere Teilbestimmungen von optischen Eigenschaften gewisser Hornblenden und Pyroxene. Besonders reichlich aber ist das diesbezügliche Material, das sich in dem beim Olivin zitierten Werk von L. Duparc über das Platin des Urales vorfindet. Da bekanntlich die optischen Eigenschaften der Amphibolgruppe noch nicht genügend studiert sind, wollen wir einige wertvollere Beobachtungen mitteilen.

Hornblende aus Gabbrodiorit von Cérébriansky:

Chemische Zusammensetzung: $SiO_2 = 43{,}34$, $Al_2O_3 = 12{,}60$, $Fe_2O_3 = 10{,}44$, $FeO = 7{,}92$, $CaO = 13{,}06$, $MgO = 12{,}60$, $K_2O = 0{,}02$, $Na_2O = 1{,}90$, Total $= 101{,}88$. n_γ/c gewöhnlich $= 16^\circ$ (14—18°). Optisch negativ, Achsenebene (010). n_α = blaßbräunlich, n_β = grünlich, n_γ = dunkelgrün.

3 Messungen von n_α, n_β, n_γ in verschiedenen Schnitten:

n_γ	1,6854	1,6827	1,6849
n_β	1,6758	1,6742	1,6759
n_α	1,6643	1,6614	1,6646
$2V_{Na}$	84° 50′	78° 22′	77°

Hornblende aus Hornblendepegmatiten:

	H_2O	SiO_2	TiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_8	FeO	MnO	CaO	MgO	P_2O_5	K_2O	Na_2O
Poloud-niéwaia	n·b	45,22	n·b	9,23	n·b	18,89	n·b	13,56	12,99	n·b	n·b	n·b
Kamé-nouchky	n·b	45,35	n·b	9,82	n·b	23,30	n·b	12,10	12,37	n·b	n·b	n·b
Omout-naia	2,31	41,99	0,18	11,23	17,40	n·b	0,05	12,42	13,74	0,07	0,32	0,69

	n_γ	n_β	n_α	$n_\gamma - n_\alpha$	$n_\beta - n_\alpha$	$2V_u$
Kaménouchky	1,6817	1,6710	1,6579	0,0238	0,01315	·84° 13
Poloudniéwaia	1,6821	1,6719	1,6579	0,0242	0,0140	78° 30

$c/n_\gamma = 18 - 17^\circ 7'$. n_γ = bräunlich oder bläulichgrün, dunkel, n_β = bräunlichgrün, n_α = sehr blaßbräunlich.

Die bestimmten Eigenschaften der übrigen Hornblenden seien tabellarisch zusammengestellt. Alle sind optisch negativ mit $n_\beta = b$. Im allgemeinen (ausgenommen beispielsweise aus Pawditen) sind Zwillinge selten. Alle sind optisch negativ. (010) ist Achsenebene. c/n_γ bezieht sich auf diese Ebene.

Hornblende aus	c/n in °'	n_α	n_β	n_γ	$n_\gamma - n_\alpha$	$n_\beta - n_\alpha$	$2V_{Na}$	
Koswit	15–22	sehr blaß, grün oder bräunlichgelb	braungrün oder bräunlich	schmutzig gelbgrün oder dunkelgrün	0,022–0,023	0,013–0,014	—	
Hornblendit	15–18	blaß gelbbraun	bräunlich	sehr dunkel bräunlichgrün	0,022	0,016	66° 48′	
Troktolith	20–22	sehr blaß bräunlich, fast farblos	blaß bräunlich-grün	schmutzig gelbgrün (blaß)	0,022	—	etwa 70°	
Tilait	18–20	etwas bräunlich, fast farblos	blaß bräunlich	bräunlich	0,022	0,012	um 90°	
Gabbro	18–22	bräunlich, fast farblos	grünlich	grünlichbraun oder grün, meist blaß	0,023	0,012	74°	
Hypersthengabbro	21	sehr blaß gelblichgrün	—	schmutzig braungrün	0,020–0,022	—	—	
Diorit	16–18	sehr blaß gelblichgrün	grüngelb	dunkel bläulichgrün	0,017	0,014	sehr klein	
Diorit	20–22	blaß gelblich	grünlich	schmutziggrün	0,017–0,021	0,011–0,014	zieml. groß	
Issit	17–19	blaß gelblich	grünlich	dunkel bräunlichgrün	0,023–0,0228	0,0137	82°–89½°	$n_\gamma = 1{,}6856$ bzw. 1,6806; $n_\alpha = 1{,}6628$ bzw. 1,6399
Wehrlitgang	20–22	gelblich, fast farblos	bräunlich	grünlichbraun, ziemlich blaß	—	—	um 65°	
Pawdit	15–17	gelblichbraun oder braun, sehr blaß	bräunlichgrün oder bräunlich	schmutzig blaugrün oder braungrün	0,015–0,017	0,010–0,011	—	
Beerbachit	16	sehr blaß grünlichbraun	bräunlichgrün	dunkel grasgrün	0,018–0,020	0,013–0,014	—	
Mikrodiorit	18–20	blaß bräunlichgelb	grün	bläulichgrün	0,016–0,022	0,013–0,0145	71°30′ ber.	
Gladkait	22	blaßgelb	grün	sehr dunkel blaugrün	0,020	0,0156	50° 30′	$\varrho > v$
Plagiaplit	20–22	gelblich, fast farblos	bräunlich grün	hellgrün	0,023	—	—	
Diabas-Amphibolit	—	gelblich	grünlich	schmutziggrün	0,022–0,023	—	—	
Normal-Amphibolit	16	blaßgelb	grün	grün	0,017	0,011	73° ber.	
	12				—	—	84°	
	18				0,023	0,012	88° ber.	
	18				—	—	85°	
	10				0,020	—	87°	
	12				0,019	—	78°	
Norm.-Amphibolit	13–18	fast farblos	gelblichgrün	hellgrünlich	0,019–0,022	0,011–0,013	72°–85°	
Feldspat-Amphibolit	10–20	helles Zentrum und grüne Ränder			0,022	0,015	zieml. klein	
	10–20	blaß bräunlich	grün	bläulichgrün	0,025	—	—	
	20	bräunlichgelb	grünlich	dunkel gelbgrün	0,021–0,022	—	—	
Quarz-Amphibolit	16–17	blaß gelblich	grünlich	bläulichgrün, sehr dunkel	0,018	0,013	sehr klein	
Albit-Epidot-Amphibolit	18	blaß gelblichgrün	bräunlichgrün	sehr tief bläulichgrün	0,015–0,016	0,012–0,013	fast Null	
Porphyroblastischer Amphibolit	20–22	grünlich, fast farblos	bräunlichgrün	bläulichgrün (blaß)	0,022	0,004	zieml. klein	

P. Eskola (loc. cit. bei Anthophyllit) gibt folgende Analysen von Hornblenden. 2 und 3 sind berechnet, 5 ist analysiert von Horn bei H. Sustschinsky (1912).

Aus:	Amphibolit, Kisko 1	Hornblende-gabbro, Kisko 2	Amphibol-peridotit, Suomus järvi 3	Amphibolit, Kisko 4	Hornblende-skarn, Kisko 5
SiO_2	45,71	46,3	49,32	48,2	44,09
Al_2O_3	12,98	9,6	9,38	3,1	14,60 mit *Mn*
Fe_2O_3	3,17	2,3	1,89	1,3	5,73
FeO	11,03	11,6	5,77	16,7	20,29
MnO	0,30	0,3	0,16	0,3	—
MgO	11,13	15,6	16,12	15,7	2,85
CaO	11,43	12,5	13,22	12,3	11,23
Na_2O	1,79	0,2	(0,34)	1,0	0,28
K_2O	0,47	—	(0,16)	0,5	
P_2O_5	0,19	Cr_2O_3 0,2	—	—	—
TiO_2	0,81	1,4	1,20	0,8	—
H_2O	1,86	—	*nb*	—	0,74
Summe	100,37	100,0	97,56	99,9	99,81

Nr. 1 besitzt das spez. Gewicht von 3,150.

Nr. 2 befindet sich in Hornblendegabbro. $c/n_\gamma = 17^\circ$. (010) = Achsenebene. n_α = blaßbräunlichgrün, $n_\beta = 1{,}639$ = olivgrün, n_γ = bläulichgrün.

Nr. 3 (nur ungefähr analysiert) zeigt bei $2V$ um 90°: $n_\beta = 1{,}635$, $c/n_\gamma = 14^\circ$, $n_\gamma - n_\alpha = 0{,}02 - 0{,}023$. Bräunliche Farbentöne.

Nr. 4 hat $n_\gamma/c = 16^\circ$, n_α = blaßgelblichgrün, n_β = bräunlichgrün, n_γ = grasgrün, $n_\beta = 1{,}655$.

Andere Hornblenden zeigen $n_\gamma/c = 16^\circ$, n_α = grüngelb, $n_\beta = 1{,}652$ = olivgrün, n_γ = grün. $n_\gamma - n_\alpha$ ungefähr 0,023. $2V$ um 80°. Optisch negativ.

Hornblenden vom gleichen Fundort wie 5 zeigten $n_\gamma/c = 20^\circ$. Optisch negativ mit $2V = 70-75^\circ$. Dispersion von $B = v > \varrho$. n_α = blaßgelbgrün, n_β = olivgrün, n_γ = bläulichgrün.

Folgende Tabelle zeigt die Beziehungen zwischen dem Verhältnis $FeO : MgO$ (meist aus der Gesteinsanalyse vermutungsweise erschlossen) und n_β.

		$FeO : Mg$	n_β
Hornblende aus	Oligoklasgranit	2,1	1,688
» »	Hornblendeleptit	1,83	1,678
	Amphibolit	0,60	1,655
	Amphibolit	0,44	1,652
	Hornblendegabbro	0,41	1,639
	Peridotit	0,20	1,635

Von den zahlreichen **Nephritanalysen** seien die von F. Hinder (C. Schmidt, Z. f. prakt. Geologie [1917], S. 77—81) ausgeführten genannt. Sie stammen aus Serpentin von Poschiavo, Graubünden (Schweiz). c/n_γ etwa bis 17°. Der Gehalt an Nephritmolekül sinkt von 97—93%.

Spez.Gew.	Dichter grüner Nephrit	Grauer plattiger Nephrit	Knolliger Nephrit	Faseriger Nephrit	Nephrit-Asbest
	2,966	2,938	2,905	2,959	—
SiO_2	55,80 %	55,30 %	56,55 %	55,45 %	58,85 %
Al_2O_3	—	0,20	1,03	0,06	1,19
Fe_2O_3	0,88	0,72	—	0,64	2,48
FeO	4,97	5,04	4,75	5,76	2,23
MgO	22,14	22,62	22,14	22,82	20,70
CaO	13,05	13,00	12,90	12,60	12,95
H_2O	3,45	3,74	3,13	3,34	2,40
Total	100,29	100,62	100,50	100,67	100,60

Amosit

(A. L. Hall, Trans. Geol. Soc. S. Afrika 21, 1—36 [1918]) ist ein als Asbest ausgebildeter Eisenamphibol vom Lydenburg- und Pietersburg-Distrikt in Transvaal. Monoklin, grauweiß.

Pargasit.

Eine eingehende Untersuchung über den Pargasit von Parainen (Pargas) stammt von A. Laitakari. (Über die Petrographie und Mineralogie der Kalksteinlagerstätten von Parainen [Pargas], Diss. Helsinki [1921]).

Pargasit kommt hier in 3 Typen mit Übergängen vor. Durchmesser bis 10 cm für Typus 1, meist 1 cm für 2 und 3.

1. Pechschwarz, nach (010) tafelig (Simonby), vorherrschend: {010}, {110}, {$\bar{1}$11}, {001}, {111}, {131}, {$\bar{1}$31}.

2. Pechschwarz, nach terminalen Flächen abgeplattet (Ersby), vorherrschend: {110}, {$\bar{1}$11}, {$\bar{2}$01}, {001}, {010}.

3. Grün, Habitus wie 2 (Ersby).

Calcit, Graphit, Fluorit, Phlogopit, Apatit oft eingeschlossen.

Vorhandene Flächenformen {001}, {010}, {100}, {310}, {110}, {130}, {150}, {170}, {011}, {021}, {031}, {101}, {$\bar{1}$01}, {$\bar{2}$01}, {111}, {112}, {$\bar{1}$11}, {151}, {131}, {121}, {$\bar{1}$31}, {132}, unsicher {$\bar{3}$02}, {510}, {221}, {171}, {$\bar{2}$11}.

Winkeltabelle (siehe S. 546). Berechnete Werte nach V. Goldschmidts Winkeltabellen. Das von Nordenskiöld angegebene Achsenverhältnis stimmt für alle drei Typen gut.

Aus k, r, v, i, t, c, m berechnete Laitakari das wenig abweichende folgender Zusammenstellung:

Nordenskiöld $a:b:c = 0{,}5482:1:0{,}2937;\ \beta = 104°58'$,
Laitakari $0{,}5487:1:0{,}2940;\ \beta = 105°12'$.

Winkeltabelle für Pargasit von Pargas.

Miller	Buchstabe	Gemessen φ	Berechnet φ	Gemessen ϱ	Berechnet ϱ
001	*c*	89°36′	90°00′	15°12′	14°58′
010	*b*	0 00	0 00	90 02	90 00
100	*a*	89 53	90 00	89 57	90 00
310	*n*	80 12	79 59	90 00	90 00
110	*m*	62 06	62 05	90 00	90 00
130	*e*	32 28	32 11	90 15	90 00
150	*x*	20 45	20 41	89 50	90 00
170	*y*	14 20	15 06	89 50	90 00
011	*d*	42 44	42 18	21 27	21 39
021	*z*	25 05	24 28	32 58	32 56
031	*u*	16 08	16 53	42 03	42 38
101	*l*	89 15	90 00	39 30	39 25
$\bar{1}01$	*w*	89 23	90 00	15 40	16 01
$\bar{2}01$	*t*	89 38	90 00	40 17	40 05
111	*k*	70 18	70 20	41 11	41 07
112	*p*	75 30	74 54	30 18	29 25
$\bar{1}11$	*r*	44 08	44 21	22 14	22 20
151	*g*	28 59	29 14	59 45	59 17
131	*v*	43 20	43 00	50 26	50 18
121	*P*	54 41	54 27	45 27	45 17
$\bar{1}31$	*i*	18 20	18 03	42 30	42 49
132	*β*	51 45	51 02	35 17	35 00

Spez. Gewicht von Typus 1, 2 = 3,186—3,189
von Typus 3 = 3,069—3,095

3 neue Analysen:

	SiO_2	TiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	MgO	CaO	K_2O	Na_2O	H_2O^+	F	H_2O^-
Typus 1	42,05	0,91	12,60	1,60	11,51	13,48	11,85	1,90	1,97	0,41	1,82	0,07
Typus 2	43,90	0,70	12,52	0,38	5,95	18,91	12,69	1,30	1,34	0,51	2,29	0,10
Typus 3	48,10	0,10	11,05	0,67	1,65	20,60	12,50	1,24	2,54	0,71	1,90	0,11

Spez. Gewicht 1 = 3,189; 2 = 3,186; 3 = 3,069.

Nach der Penfield-Stanleyschen Methode (Diese Zeitschrift 43 [1907], S. 233) werden die Analysen zu berechnen gesucht.

Die Molekularverhältnisse der mit SiO_2 = 1 : 1 zu kombinierenden Radikale wären folgende:

	Typus 1	Typus 2	Typus 3
$[Mg(F,OH)']_2O$	1,5	4,8	2
$[Al_2O(F,OH)_2]''O$	8,0	6,9	4,3
$[Al_2O_4RNa_2]''O$	10,5	9,6	9,8
$[Fe, Mg]O$	54,2	53,7	52,9
CaO	25,8	25,0	26,1
H_2O	—	—	4,9

Diagrammatische Veranschaulichungen liegen vor. Es scheint, wie der Referent in seinem Lehrbuch betont, dass *Al Si* ersetzt.

Beim Glühen (H_2O-Abgabe) werden Brechungsindex und spez. Gewicht etwas größer, ohne daß Trübung (nur Dunklerfärbung) eintritt.

Folgendes sind die optischen Daten für die analysierten Kristalle (*Na*-Licht):

	n_α	n_β	n_γ	$n_\gamma - n_\alpha$	c/n_γ	$2V$
Analyse 1	1,6402	1,6456	1,6592	0,0190	25° 30′	65° 09′
Analyse 2	1,6329	1,6380	1,6519	0,0190	26 15	63 01
Analyse 3	1,6131	1,6180	1,6351	0,0220	26 00	60 29

(010) = Achsenebene. Angaben sonst wie bei St. Kreutz (Diese Zeitschrift **49** [1911], S. 210—221).

Hastingsit.

In dem Nephelinsyenit von Almunge (P. Quensel, Bull. Geol. Inst. Upsala vol. XII [1913] und Centralbl. f. Mineralogie [1915], S. 201—208) tritt ein sammetschwarzer Amphibol, ein Hastingsit, auf.

n_α = gelbgrün, n_β = blaugrün, n_γ = grün. Absorption $n_\beta \geqq n_\gamma > n_\alpha$. Ebene der optischen Achsen teils symmetrisch, teils normalsymmetrisch.

Auslöschungsschiefe 35—41°. Starke Dispersion. Achsenwinkel sehr klein, oft fast einachsig. Negativ. Sehr niedrige Doppelbrechung.

Analyse (R. Mauzelius) SiO_2 = 37,49, TiO_2 = 0,86, Al_2O_3 = 10,81, Fe_2O_3 = 7,52, FeO = 25,14, MnO = 0,95, MgO = 1,34, CaO = 9,77, K_2O = 1,91, Na_2O = 2,06, H_2O = 2,01, Total = 99,86. Chemisch also mit gewissen gewöhnlichen Hornblenden und mit Hudsonit nahe verwandt.

Daneben auch rötlichbrauner-olivgrüner Amphibol mit symmetrischer Achsenlage und 20° Auslöschungsschiefe. Wohl Glied einer Reihe von Barkevikit über grüner Alkali-Hornblende zu Hastingsit.

Arfvedsonit-Hornblenden.

Der Amphibol des Ijolithes von dem Tale Tachtarwum, Halbinsel Kola (Th. Brenner, Bull. Comm. Geol. de Finlande, Nr. 52 [1920]) zeigt den Pleochroismus: n_γ = dunkelgrünbraun, n_β = dunkelgraubraun, n_α = hellbraun. Doppelbrechung niedrig, etwa 0,012. Mittlere Lichtbrechung hoch bis 1,7. Achsenebene ‖ (010). c/n_γ = 27—29°. Zwillinge nach (100) häufig.

Eine eigentümliche cossyritische Hornblende beschrieb H. S. Washington (Journal of Geology, vol. 21 [1913], vol. 22 [1914]) von Pantelleria. $n_\gamma = n_\beta$ = dunkelbraun, n_α = hellgelbbraun, n_γ/c = bis 20°.

In anderen Fällen n_γ = braunschwarz, n_β = tief kastanienbraun, n_α = rotbraun.

Eine barkevikitische Hornblende mit c/n_γ = 11—13°, n_α = gelblich bis goldenbraun, n_β = rotbraun, n_γ = tiefdunkelbraun beschrieb P. J. Beger aus Lamprophyren der Lausitz (Ber. Math.-phys. Kl., Kgl. Sächs. Ges. d. Wiss., Bd. LXV [1913/15], S. 352—386). Sie ist, wie häufig in solchen Gesteinen, mit gewöhnlicher, randlich sich befindender Hornblende verwachsen.

Osannit.

Ein Gestein, das fast nur aus Alkalihornblende und etwas Magnetit besteht, beschrieben A. Osann und O. Umhauer (Sitzber. Heidelberger Akad. Wiss., Math.-nat. Kl., Abt. A [1914] 16. Abh.). Es stammt von Alter Pedroso, Provinz

Alemtejo, Portugal, und wird Osannithornblendit genannt. Die Hornblende hat folgende Eigenschaften: Optisch negativ. Großer Achsenwinkel. Normalsymmetrisch. Starke Bisektricendispersion. Schwache Doppelbrechung. n_α/c ungefähr 3—5°. $n_\gamma = b$. Auf Spaltblättchen Auslöschungsschiefe $2\frac{1}{2}$°. n_α = dunkelstahlblau bis grünblau, n_β = hellgrünlichgelb, n_γ = sehr dunkelgraugrün mit Stich ins Braune.

Analyse des Gesteins, also inklusive etwas Magnetit (Buchner): $SiO_2 = 50{,}07$, $TiO_2 = 0{,}43$, $Fe_2O_3 = 13{,}76$, $FeO = 19{,}71$, $MnO = 1{,}11$, $MgO = 3{,}62$, $CaO = 2{,}12$, $Na_2O = 5{,}33$, $K_2O = 1{,}45$, $H_2O^- = 0{,}15$, $H_2O^+ = 2{,}02$, $P_2O_5 = 0{,}07$, Total 99,85.

Daraus berechnet 41 % $R_2^IFe_2Si_4O_{12}$ Riebeckitmolekül, 37 % $R_2^IFe_3Si_4O_{12}$ Arfvedsonitmolekül, 22 % $R_4^{II}Si_4O_{12}$ Aktinolithmolekül.

Krokydolit

(R. Doht, C. Hlawatsch loc. cit. bei Jadeit-Aegirin). Fundort: Golling, Salzburg. Ungefähre Messung des Prismenwinkels = 52° 42′. Spezifisches Gewicht etwa 3,20. Doppelbrechung sehr schwach. Dispersion der Doppelbrechung $\varrho < v$ stark.

Pleochroismus ⊥ (100) hellgelb, ⊥ (010) blauviolett, parallel c grünblau. $c/n_\alpha = 8$—11°. Achsendispersion $\varrho > v$. n_β fast senkrecht auf (100). $b = n_\gamma$. $n_\gamma - n_\alpha$ um 0,006.

Chemische Analyse: $SiO_2 = 56{,}71$, $Al_2O_3 = 2{,}38$, $Fe_2O_3 = 14{,}70$, $FeO = 7{,}60$, $MgO = 9{,}62$, $Na_2O = 5{,}42$, $K_2O = 0{,}57$, $H_2O = 3{,}69$, Total = 100,49. Wohl mit Quarz etwas verunreinigt!

Speziaït.

Dieser Name ist einem Amphibol verliehen worden, der sich in der Kontaktzone von Riondello (Traversella) in granatführenden Pyroxeniten findet (L. Colomba, Att. della R. Accad. d. Scienze di Torino, vol. XLIX [1914]). Dichte = 3,362. Schwarz-dunkelgrün. Fasern oder Faserbüschel. Die Fasern gehen z. T. ins Braune oder Grünlichweiße über. Monoklin mit {110}, {010}. β = 73—74°. Selten Endbegrenzung. Prismenwinkel 55° 30′ bis 55° 56′. Auslöschungsschiefe auf (010) n_γ/c = 23—24°, auf (110) = 15—16°. Pleochroismus sehr stark. n_γ = azurblau, n_β = gelblichbraun, n_α = smaragdgrün, zuweilen ins Gelbliche. $n_\beta > n_\gamma > n_\alpha$ in bezug auf die Absorption.

Analyse: $SiO_2 = 36{,}21$, $Al_2O_3 = 0{,}79$, $Fe_2O_3 = 34{,}57$, $CaO = 10{,}53$, $MgO = 7{,}87$, $FeO = 3{,}56$, $MnO = 0{,}67$, $Na_2O = 4{,}08$, $K_2O = 0{,}93$, $H_2O = 0{,}50$, Total = 99,71. Daraus wird ein Verhältnis $27\,SiO_2 : 10\,(Fe, Al)O_3 : 24\,(Ca, Mg, Fe, Na_2, H_2)O$ berechnet. Verfasser drückt die Formulierung als Orthosilikat aus:

$5\,Fe_4'''(SiO_4)_3 + 12\,(Ca, Mg, Fe, Na_2, H_2)_2SiO_4$. Die Formulierung läßt sich aber der Amphibolzusammensetzung viel besser anpassen unter Annahme eines Silikates $SiO_6Fe_2R_2^I$ bzw. SiO_6Fe_2R'' neben gewöhnlichem Metasilikat. Es würde dann Fe''' teils Mg teils Si des Aktinolithes ersetzen.

Imerimit.

Neuer Amphibol aus metamorphem Kalk von Ambatoarina, Provinz Imerina Madagaskar (A. Lacroix, Minéralogie de la France usw. IV [1910], S. 787 und A. Lacroix, Compt. rend. Paris 160 [1915], S. 724—729).

Analyse: $SiO_2 = 53{,}73$, $TiO_2 = 0{,}41$, $Al_2O_3 = 2{,}72$, $Fe_2O_3 = 4{,}72$, $FeO = 4{,}70$, $MgO = 20{,}60$, $CaO = 2{,}73$, $Na_2O = 7{,}42$, $K_2O = 1{,}82$, $H_2O = 0{,}85$, $F = 0{,}92$, Total = 100,62. Also chemisch zwischen Richterit und Glaukophan gelegen. Optisch negativ. Starke Dispersion. (010) = Achsenebene. n_γ/c = etwa 45°, n_γ = grünblau, n_β = blauviolett, n_α = grüngelb, also ähnlich Rhodusit. Große blauschwarze Kristalle oder faserige Massen.

Holmquistit, Lithionglaukophan.

(A. Osann, Sitzber. Heidelberger Akad. Wiss., Math.-nat. Kl. [1913], 23. Abhandl.) Das Mineral stammt aus der Nyköping-Grube der Insel Utö (Schweden) und findet sich in feinkörnigem leptitischen Gestein.

Chemische Zusammensetzung (M. Dittrich, L. Hezner): $SiO_2 = 60{,}45$, TiO_2 Spur, $Al_2O_3 = 7{,}70$, $Fe_2O_3 = 9{,}68$, $FeO = 4{,}38$, $MgO = 12{,}12$, $Na_2O = 1{,}12$, $K_2O = 0{,}54$, $Li_2O = 2{,}13$, $H_2O^- = 0{,}09$, $H_2O^+ = 2{,}28$, $F = 0{,}43$, Summe 100,92 abzüglich $O = 0{,}18$ gibt 100,74. 90% des H_2O entweichen erst zwischen 602° und 1250°.

Die Analyse wird berechnet auf

$13{,}59\,(H, Li, Na, (MgF), K)_2\,(Al, Fe)_2Si_4O_{12}$ = Glaukophan-Riebeckitmolekül
$9{,}66\,(H, Li, Na, (MgF), K)_2\,(Fe, Mg)_3Si_4O_{12}$ = Arfvedsonitmolekül
$1{,}22\,Mg_4Si_4O_{12}$ = Anthophyllitmolekül

Dieser blaue Amphibol von Utö besitzt im Dünnschliff n_γ = himmelblau, n_β = violett, n_α = sehr hellgrüngelb. Abs. $n_\gamma \geqq n_\beta > n_\alpha$. Beim Glühen nimmt das Mineral eine rotbraune Farbe an. n_γ/c auf (010) = 2—3°. Achsenebene = (010). Optisch negativ mit $2E$ = ungefähr 67°. Winkel (110), $(1\bar{1}0)$ zu 55° 48′ gemessen. Endflächen nicht entwickelt, nadelig.

Glaukophan.

Für »Glaukophan« eines metamorphen Quarzites des Urals bestimmte L. Duparc (loc. cit. bei Olivin, siehe S. 440) $n_\gamma = b$, $n_\beta/c = 8°$ im stumpfen Winkel β. Normalsymmetrisch. Optisch negativ mit kleinem Achsenwinkel. n_γ = blauviolett-violett, n_β = dunkelblau, mehr oder weniger grünlich, n_α = fast farblos, gelblich. $n_\gamma - n_\alpha = 0{,}010—0{,}011$, $n_\gamma - n_\beta = 0{,}009$, $n_\beta - n_\alpha = 0{,}002—0{,}003$.

Augitpseudomorphosen nach Hornblende

beschrieb J. E. Hibsch (loc. cit. bei Olivin, siehe S. 441). Sie sind homoax und finden sich im Sodalith-Nephelinbasanit im Koschital des böhmischen Mittelgebirges.

6. Wasserhaltige Silikate zweiwertiger Metalle (exklusive Talk usw.).

$CaO \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$ Okenit.

Vermutlich hydrothermal dargestellt von P. Niggli und M. Schlaepfer (loc. cit. H 2—3 auf S. 341). Feine Nadeln mit positiver Hauptzone bei gerader Auslöschung, n um 1,55. Von HCl zersetzt. Okenit wurde auch als Umwandlungsprodukt des Wilkeites von Crestmore Südkalifornien konstatiert. $n = 1{,}565 \pm 0{,}05$ nach Beckescher Methode. Doppelbrechung um 0,009—0,010. Perlmutterglanz, faserig, weiß (A. S. Eakle, A. F. Rogers, Am. Journ. of Sc., vol. XXXVII [1914], S. 266—267).

$4\,CaO.4\,SiO_2.7\,H_2O$ Crestmoreït.

Ebenfalls aus Wilkeit von Crestmore entstanden (A. S. Eakle, Univ. Cal. Public. t. X [1917], S. 344). Dichte = 2,2. Härte = 3. Faserig, schneeweiß. Wenig doppelbrechend. Optisch positive Hauptzone. Gerade auslöschend. Mittlere Lichtbrechung = 1,59 ± 0,005. Von Salzsäure zersetzt. Enthält (vielleicht konstitutionell) kleine Mengen der Phosphat-Sulfat-Karbonatradikale.

$2\,CaO.2\,SiO_2.H_2O$ Riversideït.

Ebenfalls von Eakle (loc. cit. bei Crestmoreït) beschrieben. Bildet Adern im Vesuvianfels von Crestmore, Riverside Co., Kalifornien. Dichte = 2,64, Härte = 3. Faserig. Parallel Faserrichtung gerade auslöschend. n_γ = 1,603, n_α = 1,595. Von Salzsäure zersetzt. Enthält ebenfalls etwas P_2O_5 und SO_3.

$5\,CaO.5\,SiO_2.H_2O$ Eakleït.

Stammt von St. Inez, Kalifornien. Beschrieben von E. S. Larsen (Am. Journ. of Sc., vol. XLIII [1917], S. 464—465). Dichte = 2,705. Härte = $6\frac{1}{2}$. Faserig. Achsenwinkel sehr klein +. n_γ = 1,593, n_β und n_α um 1,583. Analyse: SiO_2 = 50,17, Fe_2O_3 = 1,04, CaO = 45,45, H_2O = 3,18, Total = 99,84. Durch Fe_2O_3 hellrot gefärbt. Löslich in Salzsäure. Weitere Angaben über ähnliche Mineralien folgen unter Zeolithe.

Etwa **$12\,RO.8\,SiO_2.7\,H_2O$ Ektropit.**

Findet sich in Drusen und auf Krusten auf Granat im Magnetit der Grube Norbotten in Langbanshyttan (Schweden). Vergesellschaftet noch mit Baryt und Calcit. G. Flink (Geol. Fören i. Stockholm For. [1917], S. 426—452) gab ihm diesen Namen (von griechisch ἐκτροπή). Vermutlich monoklin, dann abgeplattete Kristalle nach (100), hie und da gestreckt nach b. An Formen sind, wenn auch selten {110}, {001}, {$\bar{1}$01} noch konstatiert worden. Mikroskopische Messungen gaben (110) : (100) = 32° 50′, (001) : (100) = 61° 5′, (101) : (100) = 56° 50′. Daraus approximativ $a : b : c$ = 0,74 : 1 : 0,84, β = 61° 5′. Leicht spaltbar nach {001}. Dichte = 2,46. Härte = 4. Farbe dunkelbraun opak-hellbraun, in dünnen Blättchen durchscheinend gelb ohne Pleochroismus. Optische Achsenebene = (010). n_γ = 1,63, n_β = 1,62. Positive Mittellinie schief zu (001) austretend. Chemische Zusammensetzung (N. Sahlborn): SiO_2 = 35,02, Al_2O_3 = 0,75, FeO = 5,80, MnO = 37,20, CaO = 3,59, MgO = 7,20, Na_2O = 0,12, K_2O = 1,13, H_2O = 8,89 (S = 0,19). Also vorwiegend $Mn_{12}Si_8O_{28}.7\,H_2O$.

Wasserhaltiges Mangansilikat

unbekannter Zusammensetzung. Eine solche Substanz findet sich nach F. P. Müller (Zentralbl. f. Mineralogie usw. [1916], S. 457—459) mit Manganerzen und Quarz am Oberhalbstein (Alp Err) Graubünden, Schweiz. Dichte etwas kleiner als Quarz. Härte = $3\frac{1}{2}$. Farbe metallisch kupferrot bis schwarzbraun. Pleochroismus gelblichbraun nach n_β und n_γ, farblos nach n_α. Gute Spaltbarkeit, ⊥ dazu n_α. Außerdem Querrisse. Optisch negativ mit sehr kleinem Achsenwinkel oder dann einachsig. Auslöschung in bezug auf gute Spaltrisse gerade oder fast gerade. Lichtbrechung 1,54—1,55. Doppelbrechung 0,025—0,027. Immer an Grenze von Manganerz und Quarz.

$CuO.SiO_2.H_2O$ Bisbeeït

von Shattuck Arizona Copper Company, Grube von Bisbee, Arizona. Aus Shattuckit entstanden (W. T. Schaller, Journ. of Wash. Acad. of Science [1915]).

Gleiche Zusammensetzung wie Dioptas aber rhombisch. Blaßblau, fast weiß. Faserig. In der Faserrichtung $n_\gamma = 1,65$, n_α oder $n_\beta = 1,59$. Achsenebene || Faserrichtung. n_γ = farblos bis sehr blaßgrün, senkrecht dazu blaßolivbraun.

$2\,CuO.2\,SiO_2.H_2O$ Shattuckit und **Plancheït.**

W. T. Schaller (Journ. of Wash. Acad. of Science [1915] und [1919], S. 131—134, F. Zambonini, Compt. rend. Paris **166** [1918], S. 495). Tritt bei Shattuck (Bisbee, Arizona) in Form von Pseudomorphosen nach Malachit auf. (Außerdem derb, körnig, faserig.) Die Fasern haben + Charakter, bei gerader Auslöschung.

$n_\alpha = 1,752$ nach Larsen; 1,730 nach Schaller
$n_\beta = 1,782$ nach Larsen
$n_\gamma = 1,815$ nach Larsen; 1,796 nach Schaller.

Pleochroismus blau in Faserrichtung, fast farblos senkrecht dazu. Zambonini hält das Mineral für identisch mit Plancheït von französisch Kongo. Eine neuausgeführte Analyse von Plancheït spricht dafür.

Analysen:

	Shattuckit			Plancheït		$2\,CuSiO_3.H_2O$
SiO_2	39,92	39,68	39,92	37,16	40,88	40,50
CuO	53,20	54,80	53,20	59,20	53,32	53,45
FeO	0,83	0,43	0,16	Spur	0,22 als Fe_2O_3	—
CaO	Spur	Spur	0,05	Spur	—	—
H_2O	6,41	5,83	5,94	4,50	6,16	6,05
Summe	100,36	99,68	100,63	100,86	100,58	100,00

Dem opponiert W. T. Schaller 1919. Die Brechungsindizes von Plancheït sind niedriger:

n_α ergab 1,645; 1,640; 1,644,
n_β ergab 1,660,
n_γ ergab 1,715; 1,697; 1,702.

Schaller glaubt auch, daß im Plancheït, wie Pisani annahm, $6\,CuO$ zu $5\,SiO_2$ stehen.

Plancheït beschrieb ferner M. Henglein (Zeitschrift für praktische Geologie [1921] 28, S. 53—56) von Südwestafrika (Guchab und Groß Otavi). Er findet sich als feine Durchstäubung in sandigem Dolomit in Gestalt von Kügelchen zwischen älterem nierigem Malachit und Dioptas. Zum Teil bildet er in Form von bis 3 mm langen anisotropen Nadeln nierige Gebilde. $n_\beta = 1,678$.

$2\,(Ca, Mg)\,O.2\,SiO_2.H_2O$ Jurupaït.

Das Material stammt von Crestmore Hills, die zu den Jurupa Mountains (Californien) gehören, und ist von A. S. Eakle (The Am. Mineralogist [1921] vol. 6, S. 107—109) beschrieben und benannt worden.

Dichte 2,75. Bildet dichte Aggregate von weißen radialfaserigen Kugeln, die bis 2 cm Durchmesser erreichen. Die Fasern sind weich und seidenartig, senkrecht zur Faserrichtung ist jedoch Härte 4 vorhanden. Vermutlich monoklin. Auslöschungsschiefe zur Längsrichtung = 31°. Positive Hauptzone.

n || Faserrichtung $1,576 \pm 0,002$,
$n \perp$ Faserrichtung $1,568 \pm 0,002$.

Doppelbrechung 0,007. Gesamtcharakter +
Chemische Zusammensetzung:

	a	b
SiO_2	48,87	48,78
CaO	38,66	39,83
MgO	4,19	4,06
H_2O	7,89	7,32

a Mittel aus zwei Analysen, *b* berechnet als $2(Ca, Mg)O \cdot 2SiO_2 \cdot H_2O$ mit dem Verhältnis $CaO : MgO = 7 : 1$. Bei 120° beträgt der Wasserverlust weniger als 1% und bei der Temperatur des Bunsenbrenners tritt noch keine völlige Deshydratation auf.

Paragenesis: Spätere lokale hydrothermale Metamorphose von Kontaktmarmoren. Mit Calcit, Xenthophyllit, Monticellit, Wilkeït, Crestmoreït und Riverideït.

Bei der Redaktion zur Besprechung eingegangene Einzelschriften.

Die Theorie der Allotropie von A. Smits, Verlag von J. A. Barth, Leipzig, 1921, XVI und 560 Seiten.

Siehe Besprechung Seite 533—541.

Der Bau der Erde von Dr. Leopold Kober. Berlin 1921, Verlag von Gebrüder Bornträger. 324 Seiten mit 46 Figuren und 2 Tafeln.

Nur mit Widerstreben beschränke ich das Referat über dieses eigenartige Buch auf das Maß, das der Raum unserer andersgerichteten Zeitschrift zuläßt. Wer würde als Petrograph, wenn er die Einteilung des Buches in: I. Einleitung, II. Das Material, III. Die Bewegungen, IV. Gebirgsbildung, V. Die orogenetischen Zonen, VI. Die erstarrten Massen, VII. Analyse der Kontinente, VIII. Analyse der ozeanischen Becken, IX. Die geotektonischen Einheiten, X. Rückblick auf den Bau der Erde und seine Entwicklung (dazu Literaturverzeichnis und Inhaltsangabe) liest, nicht begierig darnach greifen! Ist es Kober gelungen das Werk zu schaffen, das (fußend auf Sueß' »Antlitz der Erde« und unter Einarbeitung der seit Erscheinen dieser klassischen Darstellung erzielten Fortschritte) dem Petrographen und Lagerstättenforscher Aufschluß gibt über die Hauptzüge der Erdgeschichte? Die Frage möchte ich nicht bejahen, aber — der Versuch liegt nun vor, und es ist ein an sich großzügiger Versuch. Er fordert vor allem zur Kritik heraus. Ein ganzes Buch müßte der Referent selber schreiben, wollte er sich im Einzelnen mit dem Verfasser auseinandersetzen, denn die moderne Petrographie mit ihrem soliden Fundament hat nicht überall die Berücksichtigung erfahren, die ihr in jeder derartigen Darstellung zukommen muß. Erfreulich immerhin, daß immer und immer wieder auch Geologen nicht auf die Schlagworte von Sima und Sal restlos hereinfallen und mit diesen Begriffen ad libitum jonglieren. Viele der Gedanken, denen Kober prägnanten Ausdruck verleiht, werden auf fruchtbaren Boden fallen, und die Zahl der Anregungen, die der geologisch versierte Petrograph erhält, ist groß. Möge das Buch deshalb recht fleißig (und mit der nötigen Kritik) studiert werden. P. N.

XXIX. Über Avanturinfeldspäte[1].

Von

Olaf Andersen (früher in Washington, jetzt Kristiania).

(Mit 13 Textfiguren.)

Einleitung.

Verschiedene Feldspatvarietäten zeigen, wenn Lichtstrahlen in gewissen Richtungen auf Spaltflächen oder künstlich angeschliffene Flächen fallen, einen mehr oder weniger deutlichen Metallschiller, Avanturisierung (Sonnenstein-Schiller). Hervorgerufen wird dieser Schiller durch orientierte lamellare Einschlüsse, die das Licht mit großer Intensität spiegeln. Das »Feuer« des Schillers ist auf sehr lebhafte Interferenzfarben zurückzuführen, welche bedingt sind durch die Wirkung dünner Blättchen seitens der reflektierenden Lamellen.

Avanturisierung kann definiert werden als ein Licht- und Farbenspiel, erzeugt durch starke Spiegelung an dünnen orientierten Lamellen sichtbarer Größe, die sich im Feldspat eingeschlossen finden.

Die Bezeichnungen Avanturinfeldspäte und Sonnenstein sind von früheren Autoren in gleichbedeutendem Sinne angewendet worden. Es scheint ratsam, zwischen beiden zu unterscheiden, in dem Sinne, daß Avanturinfeldspäte den allgemeinen Begriff darstellt, der alle Feldspäte umschließt, die Avanturisierung zeigen, ohne Bezug zu nehmen auf die Intensität des

---

1) Übersetzt von R. Parker.

Anmerkung des Herausgebers. Im Jahre 1915 wurde gleichzeitig mit dem englischen Text zur Publikation dieser wichtigen Arbeit das Manuskript an die Zeitschrift für Kristallographie gesandt. Da die Zeitschrift zeitweise ihr Erscheinen einstellen mußte, blieb die Arbeit liegen. Englisch erschien sie vollständig in American Journal Science vol. XL 1915. Die Knappheit des zur Verfügung stehenden Raumes verbietet jetzt nachträglich eine vollständige Wiedergabe. Es ist daher nur der allgemeine Teil übersetzt worden; in bezug auf die ausführliche Einzelbeschreibung der Vorkommnisse von Fisher Hill Mine, Media, Statesville, Kragerö, Tvedestrand, Aamland, Labrador, Perth, Mineral Hills, Näskilen, Stene sei auf das Am. Journal verwiesen. P. Niggli.

Phänomens. Sonnenstein wäre dann die spezielle Bezeichnung für solche Varietäten, die intensiv Avanturisierung zeigen und sich dadurch gelegentlich zu Schmucksteinen eignen.

Avanturinfeldspäte (Sonnensteine) müssen scharf getrennt werden von der anderen Gruppe von Feldspäten, welche ebenfalls Farbenspiel aufweisen, wie Mondsteine, Murchisonite und Labradore. Diese Feldspäte sind durch ein etwas gedämpftes, gewöhnlich bläuliches oder grünliches Farbenspiel (Glaukisieren)[1]) charakterisiert, das nicht das Werk sichtbarer Lamellen darstellt, vielleicht aber auf submikroskopischen Einschlüssen beruht. Die Farben sind wahrscheinlich eine Folge der Zerstreuung des Lichtes durch Partikelchen von kleineren Dimensionen als die Wellenlänge des Lichtes[2]), und können nicht als gewöhnliche Interferenzfarben dünner Blättchen erklärt werden.

Eine Umschau in der Literatur zeigt, daß die Auffassungen betreffs der Probleme, die sich in bezug auf Avanturinfeldspat ergeben, einigermaßen verschiedenartig sind. Eine allgemeine Behandlung des Themas, begründet auf eingehende Untersuchungen über verschiedene Avanturinfeldspäte ist noch nicht versucht worden. Es erschien deswegen von erheblichem Interesse, diese Probleme einem etwas genaueren Studium zu unterwerfen.

Ich hatte zu meiner Verfügung gutes Material von einer Anzahl Vorkommnisse. Proben von norwegischen Lokalitäten bekam ich vom mineralogischen Museum der Universität Kristiania durch die Freundlichkeit von Professor Dr. W. C. Brögger und Professor Jakob Schetelig. Anläßlich des Besuches einiger dieser Lokalitäten hatte ich auch Gelegenheit selber Proben zu sammeln und das Auftreten zu studieren. Von amerikanischen Orten bekam ich gute Proben aus dem U. S. Nationalmuseum durch die Güte der Herren Dr. G. P. Merrill und Dr. E. T. Wherry, die mir (unter anderen Proben) die ganze Feldspatsammlung von Isaak Lea zur Verfügung stellten, welche die Musterbeispiele der unten genannten Arbeit enthält.

Frühere Arbeiten[3]).

Avanturinfeldspäte oder Sonnensteine werden in einigen der frühesten systematischen mineralogischen Werke[4]) erwähnt, und zwar als Varie-

1) C. Viola, Zeitschr. für Krist. XXXIV 171, 1901.

2) Siehe die Erklärung der blauen Farbe des Himmels. C. Viola, loc. cit., S. 188.

3) Die folgende Übersicht soll keine vollständige sein, indem nur die wichtigsten Arbeiten Erwähnung finden. Einige weitere Hinweise finden sich an verschiedenen Stellen vorliegender Arbeit.

4) Siehe z. B. Delametherie, Théorie de la terre, Bd. II, 201, 1797, wo der Ausdruck Heliolith gebraucht wird.

R. Jameson, A system of Mineralogy, 1820, Bd. II, pag. 17, wo Avanturinfeldspäte vom Weißen Meer und Archangelsk angeführt werden.

täten der Feldspäte, ohne Erklärung der Avanturisierung. Über die genauen Fundorte oder die Assoziationsverhältnisse der Sonnensteine war sehr wenig bekannt. Die erste Beschreibung eines Auftretens gab K. G. Fiedler[1]), der einen Fundort bei Werchne Udinsk (Sibirien) entdeckte. Den Feldspat beschrieb Fiedler nicht, und die Erklärung der Avanturisierung wird mit folgenden Bemerkungen abgetan: »Über diesen Feldspat ist noch zu bemerken, daß er seinen Goldschimmer der Vulkanität verdankt, in welcher er entstand«.

Das bekannte Vorkommnis von Tvedestrand, Norwegen, wurde von Weiby 1844 entdeckt. Diese Lokalität hat eine große Anzahl guter Proben geliefert, deren erste eine sorgfältige Untersuchung durch Th. Scheerer[2]) erfuhren. Dieser analysierte den Feldspat (Oligoklas) und beschrieb und zeichnete die reflektierenden Einschlüsse, die er als Hämatit bestimmte. Er fand, daß die Einschlüsse parallel (001), (010), ($\bar{2}21$) und einem aufrechten Prisma orientiert sind, und faßte seine Erklärung der Entstehung des Sonnensteins wie folgt zusammen[3]): »Man muß also annehmen, daß Oligoklas und Eisenglanz die Produkte eines gleichzeitigen Krystallisationsaktes sind, und daß beide in ihrer regelmäßigen Verwachsung ein dem Schriftgranite ähnliches Gemenge darstellen«.

A. Kenngott[4]) besprach die Eigenschaften der reflektierenden Lamellen und gelangte zu dem Ergebnis, daß sie Goethit (»Pyrrhosiderit«) seien.

E. Reusch[5]) untersuchte, anläßlich einer sorgfältigen Studie über Mondsteine, das Problem der Reflektionen und Refraktionen in sonnenstein- und mondsteinartigen Körpern; er machte einige Beobachtungen am Sonnenstein von Tvedestrand, wobei er Scheerers Messungen z. T. korrigierte und ergänzte.

Isaak Lea[6]) unterzog Sonnensteine verschiedener (in der Hauptsache amerikanischer) Lokalitäten einer mikroskopischen Untersuchung und beschrieb die reflektierenden Einschlüsse, ohne zu versuchen, ihre Orientierung festzustellen, indem er glaubte, daß »They usually lie parallel with the principal cleavage of the feldspar«[7]).

A. Schrauf[8]) studierte Avanturisierung an Labradoren, untersuchte ferner die Einschlüsse im Sonnenstein von Tvedestrand. Es wurde gezeigt, daß die Einschlüsse im Sonnenstein identisch mit denjenigen (als Hämatit bestimmten) waren, die im Carnallit angetroffen werden. Die Orientierung

1) Pogg. An. XLVI, 189, 1839.
2) Pogg. An. LXIV, 153, 1845.
3) loc. cit., S. 161.
4) Sitz.-Ber. der Akad. Wien X 179, 1853.
5) Pogg. An. CXVI, 396, 1862.
6) Proc. Acad. Sc. Philad. 1866, 110.
7) loc. cit., S. 111.
8) Sitz.-Ber. Math. Naturw. Kgl. Akad. Wien LXI, 1024, 1869.

von den Lamellen, die Avanturisierung auf (010) gewisser (dazu noch labradorisierender) Labradore verursachten, ergab sich als annähernd parallel (180) und (170).

I. W. Judd[1]) gelangte bei Besprechungen über den Schiller gewisser Mineralien, darunter der Avanturinfeldspäte, zu folgender Auffassung über die Entstehung der Einschlüsse[2]). »These enclosures are of the nature of negative crystals, which are more or less completely filled with products of decomposition of the mineral.« Judd betrachtete diese Zerfallsprodukte als im wesentlichen aus amorphen Siliziumhydraten und Ferrioxyd zusammengesetzt.

H. Tertsch[3]) fand bei der Untersuchung des Sonnensteins von Tvedestrand, daß die reflektierenden Lamellen parallel (538) und (417) orientiert seien und faßte diese Stellungen als Grenzlagen des einfacheren (213) auf.

A. Johnsen bestimmte die Einschlüsse in Carnallit[4]) und Cancrinit[5]) als Hämatit und stellte ihre Identität mit denjenigen der Avanturinfeldspäte fest. Im Carnallit und Cancrinit wurden die Einschlüsse als das Ergebnis sekundärer Reaktionen und Entmischungen im festen Zustande erklärt, und es wurde angedeutet, daß auch die Einschlüsse der Avanturinfeldspäte etwa denselben Ursachen zugeschrieben werden könnten. P. Niggli[6]) nahm dies für die Feldspäte an.

Untersuchungsmethode und allgemeine Ergebnisse.

Das Studium der Proben umfaßte drei Gruppen von Untersuchungen:

1. Mikroskopische Untersuchungen zum Zwecke der Feldspatbestimmung.
2. Bestimmung der Orientierung der reflektierenden Lamellen.
3. Eine Untersuchung der Eigenschaften der reflektierenden Lamellen.

Die Resultate der ersten Gruppe werden in dem Abschnitte gegeben, in welchem die Proben beschrieben und die Einzelheiten aller Messungen mitgeteilt werden[7]). Der vorliegende Abschnitt enthält eine kurze Übersicht der allgemeinen Ergebnisse der letzten beiden Gruppen in Zusammenhang mit Beschreibungen der zur Anwendung gelangten Methoden und die Diskussion der einfachen optischen Fragen, die mit hineinspielen.

1) Quart. Journ. Geol. Soc. XLI, 374, 1885. Min. Mag. VII, No. 33, 81, 1886.
2) Quart. Journ. Geol. Soc. XLI, 384, 1885.
3) Tscherm. Min.-petr. Mitt. XXI, 248, 1902.
4) Centralbl. f. Min. 1909, 168.
5) Centralbl. f. Min. 1911, 369.
6) Zeitschr. f. anorg. Chemie **84** (1914), 31—35.
7) Dieser Abschnitt findet sich in der ausführlichen Arbeit im Am. Journ. of Science vol. XL, 1915, S. 351—399.

Bestimmung der Orientierung der Lamellen.

Um die Orientierung der Lamellen vollständig zu bestimmen, müssen wir sowohl die Koordinaten der verschiedenen Ebenen kennen, parallel denen die Lamellen gelagert sind, wie auch die Richtungen gewisser Kanten der Lamellen. Alle Orientierungsangaben müssen sich auf irgendwelche kristallographische Ebenen oder Achsen des Feldspates beziehen.

Orientierungsebenen.

Da die Proben Spaltstücke waren, die im allgemeinen keine anderen Flächen als die Spaltflächen (001) und (010) zeigten, mußten alle Messungen auf die Elemente (001), (010) und die a-Achse bezogen werden.

Wir haben es also bei der Bestimmung der Orientierungsebenen der Lamellen mit folgenden Winkelwerten zu tun:

ϱ_P = dem Winkel zwischen P (001) und den Lamellen.
ϱ_M = » » » M (010) » » »
φ_P = » » » der Schnittlinie von den Lamellen mit P (001) und der a-Achse.
φ_N = » » » der Schnittlinie von den Lamellen mit M (010) und der a-Achse.

Die Kombination zweier dieser Winkel bestimmt die Orientierungsebene für eine Gruppe von Lamellen.

Um die Messungen auf die richtigen Oktanten des Achsenkreuzes von dem Feldspate beziehen zu können, muß für jedes untersuchte Spaltstück die approximative Richtung der c-Achse (oder die Richtung der positiven oder negativen a-Achse) bekannt sein. Bei den Plagioklasen muß der Unterschied zwischen stumpfen und spitzen Kanten der a-Achse ebenfalls in Betracht gezogen werden. Bei Mikroklinproben zeigt die perthitische Streifung auf (010) im allgemeinen die Richtung der c-Achse. Im Falle der Plagioklase wird es nötig, nach Andeutungen der dritten Spaltbarkeit parallel $(1\bar{1}0)$ zu suchen, oder man muß die Auslöschungsrichtungen kleiner, von dem Hauptstücke abgesprengter Spaltstückchen in Betracht ziehen.

Die Winkel φ konnten entweder mit dem Mikroskope an orientierten Schnitten nach (001) und (010), oder mit dem Goniometer an Spaltstücken gemessen werden. Die Winkel ϱ wurden stets mit dem Goniometer gemessen.

Messungen mit dem Mikroskop.

Die Messung der Winkel $\bar{\varphi}$ an Dünnschliffen bestand in der Bestimmung des Winkels zwischen den Spaltlinien und den Schnittlinien der Lamellen mit der Oberfläche des Schliffes. Letztere Linien seien kurzweg als Schnittlinien der Lamellen bezeichnet.

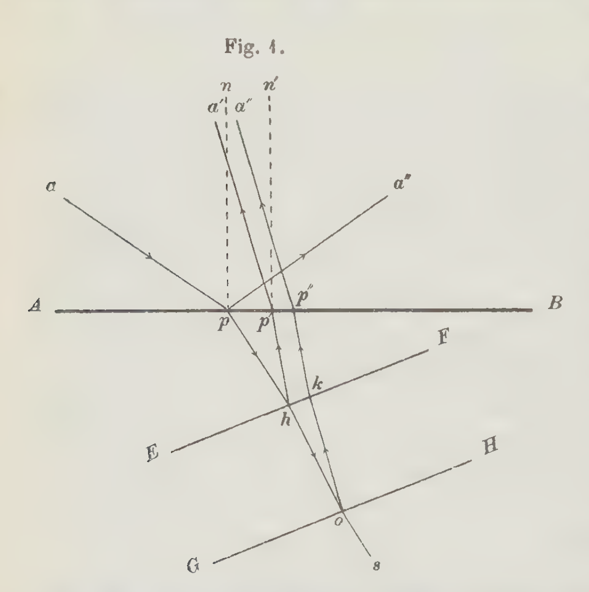
Da stets mehr als eine Serie von Lamellen zu messen war, bestand die Schwierigkeit, bei der Bestimmung der Orientierung jeder Serie (durch Messung der zwei Winkel $\overline{\varphi}$) in der richtigen Verbindung der an jedem der zwei Schliffe erzielten Messungen. Für jede Serie, deren Winkel $\overline{\varphi}$ in einem Schliffe bestimmt worden war, mußte der Winkel ϱ in demselben Schliffe abgeschätzt werden, um von der Orientierung im Raum einen Begriff zu bekommen. Es war dann möglich, dieselbe Serie von Lamellen auch im zweiten Schliffe zu identifizieren, in welchem der andere Winkel $\overline{\varphi}$ zu bestimmen war.

Eine eingehendere Schilderung der mikroskopischen Messungen ist unnötig, um so mehr, als die Methode nur in den Vorarbeiten angewendet wurde, und in solchen Fällen, wo die Winkel ϱ der Lamellen zu groß waren, um die goniometrische Messung zuzulassen. Einige der Messungen sind anläßlich der Beschreibung der Proben angeführt. (Siehe Am. Journal of Science 1915.)

Bemerkungen zur Optik der Avanturinfeldspäte.

Bevor zur Beschreibung der Messungen mit dem Goniometer übergegangen wird, dürfte eine allgemeine Diskussion über den Verlauf von Lichtstrahlen in Avanturinfeldspäten am Platze sein. Wir betrachten nur solche Strahlen, die in der Hauptreflektionsebene liegen, d. h. in der Ebene senkrecht zu den Schnittlinien der Lamellen, da einzig solche Strahlen für Messungen benutzt werden.

Fig. 1.



AB der Fig. 1 stellt die Oberfläche eines Spaltstückes dar, das die reflektierende Lamelle EF GH einschließt. Die Zeichnungsebene ist senkrecht zur Schnittlinie der Lamelle. Die Lamelle, die mit einem Winkel von ϱ etwa 21° gezeichnet ist, hat die wirkliche Lage der vorwiegenden Serie unter den Lamellen, die auf (001) der Feldspäte Avanturisierung verursachen. Die Strahlen sind mit annähernd richtigen Winkeln für den Fall eines Oligoklases ($n = 1,54$) gezeichnet. Ein sehr hoher Brechungsexponent ($n =$ etwa 3) ist für die

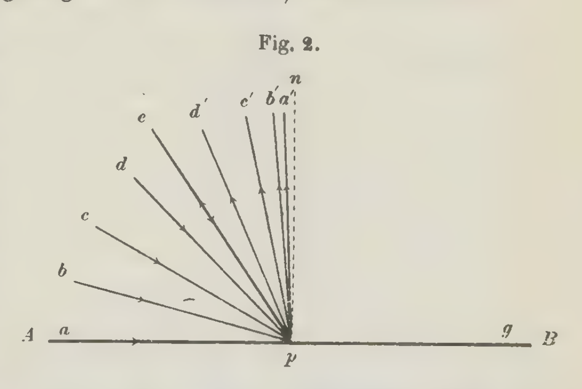
Konstruktion der Strahlen im Innern der Lamelle angenommen worden. In den Diskussionen (wie in den Figuren auch) wird die Doppelbrechung des Feldspates ebenso eine eventuelle Doppelbrechung der Lamellen vernachlässigt. Hierdurch werden die Probleme erheblich vereinfacht, ohne ihren allgemeinen Charakter zu verlieren.

Der Verlauf der verschiedenen Strahlen, die dem einfallenden Strahl ap entspringen, sind in der Fig. 1 wiedergegeben. Es wird angenommen, daß die Lamelle genügend dünn ist, um einen Teil des Lichtes bis zu der unteren Fläche GH durchdringen zu lassen. Von hier pflanzt sich ein Strahl os in dem Feldspate fort, währenddem der andere in der Richtung ok gespiegelt wird. Den beiden Strahlen hp', kp'' wird nun Gelegenheit zur Interferenz geboten. Der Gangunterschied beträgt hok oder ungefähr die doppelte Dicke der Lamelle (da der Winkel hok stets sehr klein ist). Im weißen Licht werden wir also in den Richtungen $p'a'$ ($p''a''$) der durch die Fläche AB austretenden Strahlen Interferenzfarben wahrnehmen.

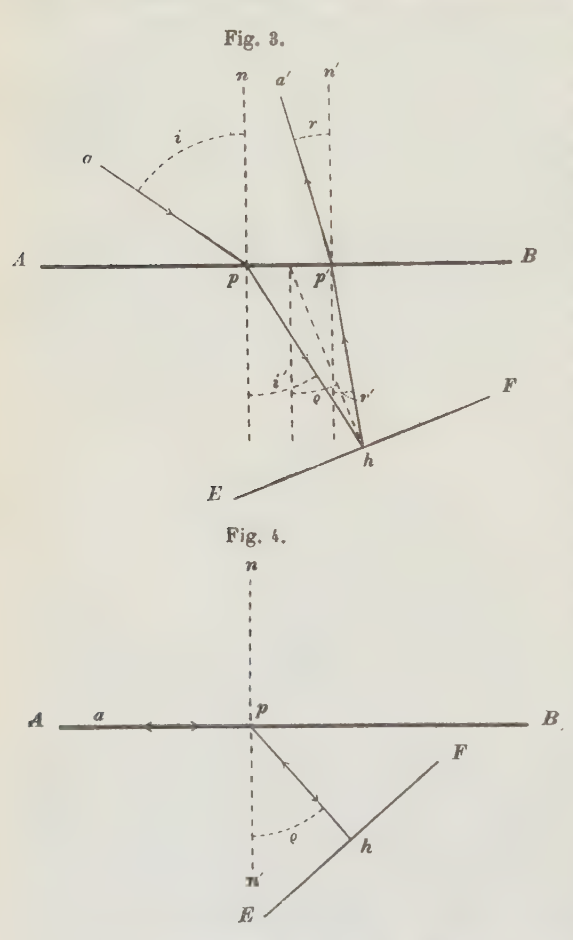
In der folgenden Diskussion wenden wir das Symbol i an für den Einfallswinkel apn (Fig. 1) der Strahlen auf eine Ebene (AB), das Symbol r für den Winkel $a'p'n'$, unter dem dieselben Strahlen aus eben dieser Fläche nach erfolgter Spiegelung an den Lamellen, wieder austreten.

Fig. 2 zeigt die Beziehungen zwischen den Winkeln i und r für eine Anzahl Strahlen, konstruiert unter denselben Voraussetzungen wie bei Fig. 1. (Feldspat mit $n = 1,54$; Lamellen mit Winkel $\varrho = 21°$.) Die Winkel i und r werden für verschiedene Avanturinfeldspäte etwas variieren und werden namentlich von den Winkeln ϱ abhängig sein. Wie jedoch unten noch gezeigt wird, haben alle Lamellen, die auf (001) Avanturisierung hervorrufen, annähernd gleiche Winkel ϱ_P (etwa 21°), und diejenigen, welche auf (010) Avanturisierung erzeugen, einen Winkel ϱ_M, der nur um weniges kleiner ist (um 19°). Die Schwankungen in den Winkeln i und r werden also kleine sein. Fig. 2 darf dann als richtige Darstellung der allgemeinen Beziehungen zwischen den Winkeln i und r gelten, für solche Avanturinfeldspäte, bei denen die Avanturisierung auf den Spaltflächen (001), (010) beobachtet wird. Die auffallenden Strahlen sind mit kleinen Buchstaben bezeichnet, die entsprechenden gespiegelten Strahlen mit gleichen, aber »gestrichenen« Buchstaben. Es ist ersichtlich, daß

Fig. 2.



Strahlen ap mit dem Winkel $i = 90°$ in der Richtung pa' unter sehr kleinem Winkel r gespiegelt werden. Für den Winkel $\varrho = 21°$ kommen alle einfallenden und reflektierten Strahlen auf dieselbe Seite der Flächennormale pn zu liegen. Für kleinere Werte von ϱ können sie teilweise auf entgegengesetzten Seiten liegen. Die Richtung ep stellt denjenigen Strahl dar, der nach der Brechung an der Ebene AB mit der Normalen zu den reflektierenden Lamellen zusammenfällt. Einfallende Strahlen nach der Richtung ep werden infolgedessen auch in dieser Richtung austreten, d. h. die Winkel i und r werden für solche Strahlen gleich, und es stellt ep gewissermaßen die Einfallsachse des ganzen reflektierenden Systems von Feldspat und Lamellen dar. Strahlen, welche die Fläche AB in irgend einer Richtung zwischen pa' und pg treffen, werden nach der Reflektion an den Lamellen diese Fläche nicht mehr passieren, da sie an ihr totale Reflektion erleiden.



Aus der Fig. 3 läßt sich leicht ersehen, wie der Winkel ϱ aus den Winkeln i und r irgend welcher Strahlen zu berechnen ist[1]).

$$\varrho = \frac{i' + r'}{2};$$

$$\sin i' = \frac{\sin i}{n};$$

$$\sin r' = \frac{\sin r}{n}$$

n ist der mittlere Brechungsexponent des Feldspates.

Damit Strahlen, die auf eine gegebene Fläche auffallen, durch diese Fläche auch wieder austreten, darf der Winkel ϱ der Lamellen den Winkel

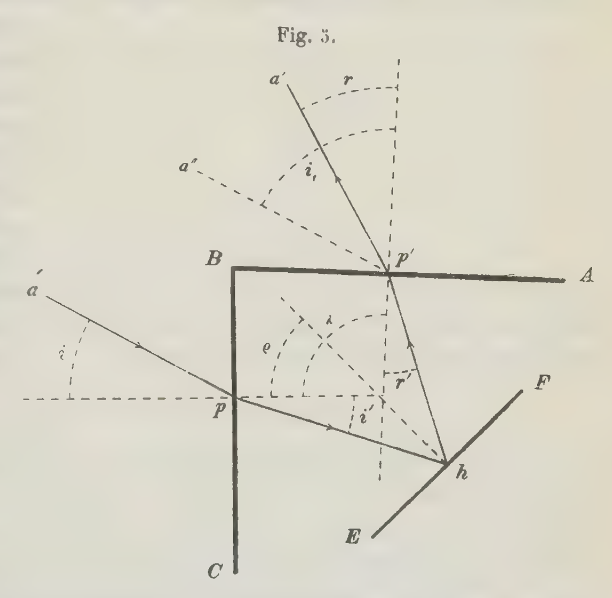
1) Siehe E. Reusch, loc. cit., S. 401, wo viele der optischen Probleme eingehend erörtert werden.

der Totalreflexion für Feldspat-Luft nicht überschreiten. Diese Tatsache ist aus der Fig. 4 leicht ersichtlich, in der ein Feldspat dargestellt ist mit einer eingeschlossenen Lamelle von $\varrho = 40°$, welcher Wert annähernd dem Winkel der Totalreflexion für Oligoklas entspricht.

Für Lamellen, die parallel der Oberfläche des Feldspates gelagert sind, werden die reflektierten Strahlen mit den direkt von der Oberfläche gespiegelten Strahlen natürlich zusammenfallen. Solche Lamellen rufen deshalb nicht dieselbe lebhafte Avanturisierung hervor, wie Lamellen von mittlerem ϱ-Werte; es wird das von den Lamellen reflektierte, farbige Licht durch das weiße, direkt von der Feldspatoberfläche reflektierte Licht verundeutlicht.

Wir können jetzt einen Fall betrachten, wo Lichtstrahlen an einer Fläche eintreten und nach der Reflektion an den Lamellen durch eine andere Fläche wieder austreten. Der Fall ist in Fig. 5 veranschaulicht: AB, BC stellen die beiden Spaltflächen (001) und (010) eines Plagioklases dar, EF eine parallel (0$\bar{2}$1) orientierte Lamelle; die Lamelle und die beiden Spaltflächen liegen also in einer Zone. Strahlen, die sich in der zur a-Ache des Feldspates senkrechten Ebene befinden, werden folglich durchgehends in dieser Fläche bleiben, und es gestalten sich die Berechnungen der Beziehungen zwischen den verschiedenen Winkeln ganz einfach.

Fig. 5.



Wir finden leicht folgende Formeln:

$$\varrho = \frac{\lambda + i' - r'}{2}; \quad \sin i' = \frac{\sin i}{n}; \quad \sin r' = \frac{\sin r}{n}; \quad i = \lambda - i_1.$$

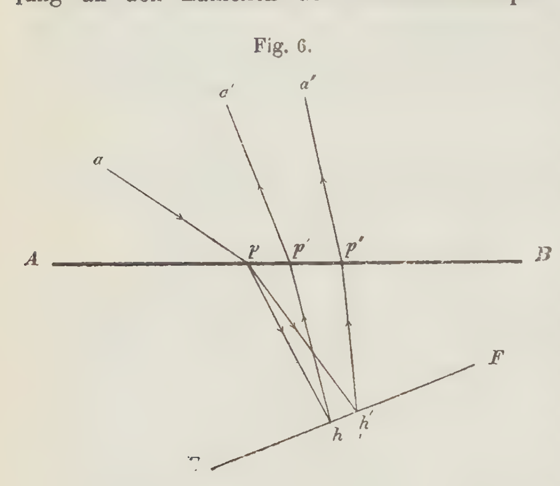
Die Bedeutung der verschiedenen Symbole geht aus der Figur hervor.

Diese Formeln ermöglichen uns die Berechnung des Winkels ϱ für irgend eine Lamellenschar, die in der Zone zweier Flächen liegt, vorausgesetzt, daß der Winkel λ zwischen den Flächen bekannt ist und die Winkel i (oder i_1) und r eines beliebigen Lichtstrahles gemessen werden können.

In den obigen Diskussionen ist im allgemeinen stillschweigend vorausgesetzt worden, daß es sich um homogenes Licht handelte. In Fig. 6 wird ein einfallender Strahl *ap* angenommen, der aus weißem Lichte bestehen möge.

Nach der Refraktion an der Fläche *AB* legen die roten Strahlen den Weg $ph'p''a''$, die violetten Strahlen den Weg $php'a'$ zurück. Die Spiegelung an den Lamellen der Avanturinfeldspäte wird im allgemeinen von einer solchen Farbendispersion des Lichtes begleitet sein. Der Betrag der Dispersion wird von dem Winkel i der einfallenden Strahlen, von dem Winkel ϱ der Lamellen und von dem spezifischen Dispersionsvermögen des Feldspates abhängen. Da für Feldspäte dieses Dispersionsvermögen gering ist, wird die tatsächliche Farbendispersion bei Avanturinfeldspäten stets unbedeutend sein. Für Lamellen, die parallel zur Oberfläche liegen ($\varrho = 0$) wird keine Dispersion zustande kommen.

Fig. 6.



Goniometrische Messungen.

Für die goniometrischen Messungen wurden Spaltstücke mit ebenen Flächen der Lagen (001) und (010), mit deutlicher Avanturisierung auf beiden Flächen, gewählt. Die Dimensionen der Flächen variierten im allgemeinen von 2 : 2 mm bis 10 : 10 mm.

Die Messungen wurden auf folgende Weise mit einem Goldschmidtschen zweikreisigen Goniometer ausgeführt: die Spaltfläche, die als Äquator dienen sollte, wurde erst parallel dem vertikalen Kreise justiert. Das Spaltstück konnte dann um die horizontale Achse rotiert werden, ohne die vertikale Stellung der Fläche zu ändern.

An Spaltstücken, die aus polysynthetischen Zwillingen bestanden, waren die einzelnen Zwillingslamellen manchmal breit genug, um individuelle Einstellungen zu erlauben. Gewöhnlich waren sie jedoch zu schmal, und es mußte die ganze Reihe paralleler Flächen als eine Fläche eingestellt werden, ohne Rücksicht auf die dazwischenliegenden Zwillingsflächen. Wenn die breiteste Flächenserie gewählt wurde, war die Einstellung ohne Schwierigkeit durchführbar, und es konnten nachher die Signale der eingestellten

Flächen leicht von den Signalen der anderen Zwillingsflächen unterschieden werden.

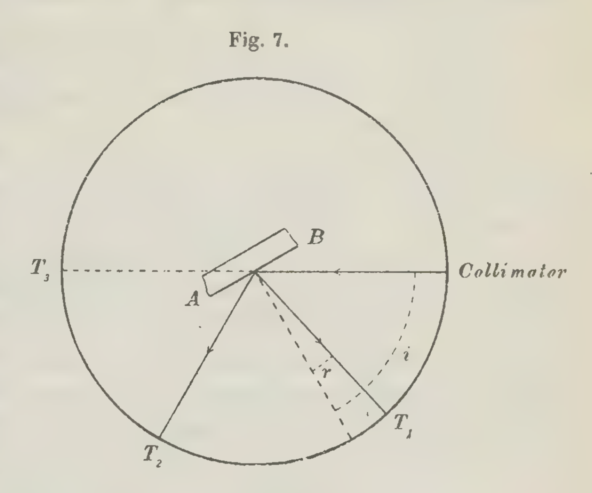
Die Bestimmung des Winkels φ für irgend eine Lamellenschar, die durch die eingestellte Spaltfläche Licht reflektierte, bestand nunmehr darin, den Winkel zwischen folgenden Zonenachsen (es liegen beide in der senkrecht eingestellten Fläche) zu messen.

1. Die Zonenachse der beiden Spaltflächen.
2. Die Zonenachse der Schnittlinien der Lamellen.

Jede der beiden Zonenachsen wurde parallel zur vertikalen Achse des Goniometers justiert, und die Lage auf dem vertikalen Kreise jeweilen abgelesen.

Die Winkel ϱ wurden durch Messung der Winkel i und r bestimmt und zwar in folgender Weise: Das Spaltstück wurde mit einer Fläche parallel zum vertikalen Kreise justiert und die Schnittlinien der zu messenden Lamellenserie parallel der senkrechten Achse c des Goniometers gesetzt. Die vertikale Spaltfläche wurde dann in eine Lage gebracht, welche die aus dem Kollimator stammenden Strahlen unter einem passenden Winkel auffallen ließ, worauf auf dem horizontalen Kreise bei folgenden drei Stellungen des Fernrohres abgelesen wurde (siehe Fig. 7).

Fig. 7.



1. T_1 Lage der Reflexionen von den Lamellen.
2. T_2 Lage der direkten Spiegelung von der Spaltfläche.
3. T_3 Lage des direkten Signals des Kollimators.

Wie die Winkel i und r aus den Ablesungen zu berechnen sind, ist leicht ersichtlich. Die Formeln zur Berechnung von ϱ aus i und r sind bereits angegeben worden (S. 560).

Direkte Messungen der Winkel ϱ konnten gelegentlich gemacht werden, dann nämlich, wenn Lamellen auf Bruchflächen bloßgelegt waren. Diese Messungen wichen natürlich in keinerlei Art von gewöhnlichen goniometrischen Messungen ab.

Bei der Bestimmung der Winkel ϱ durch Messung der Winkel i und r müßten wir theoretisch zwei Werte erzielen infolge der Doppelbrechung des Feldspates. Die Abweichung zwischen diesen beiden Werten ist aber stets so klein, daß sie vernachlässigt werden kann, sogar dann, wenn hohe

Genauigkeit erforderlich ist. Es war in der Tat in den meisten Fällen unmöglich, zwischen beiden Signalen im Goniometerfernrohr zu unterscheiden.

Die Farbendispersion des Lichtes, wie sie bei denselben Messungen zu beobachten war (siehe Seite 562), war auch geringfügig, und es blieb ohne merklichen Einfluß auf die Genauigkeit der Resultate, als weißes Licht an Stelle von monochromatischem angewendet wurde.

Die relative Genauigkeit der goniometrischen Messungen wird natürlich von den wechselnden Eigenschaften der Spaltflächen und der reflektierenden Lamellen abhängen. Infolge der, im Vergleich mit solchen nach (001), schlechten Spaltflächen nach (010) (namentlich bei Plagioklasen!), waren die durch (001) gespiegelten oder durchgelassenen Signale viel schärfer als solche, die von (010) herrührten.

Es muß noch bemerkt werden, daß der Fehler in der Bestimmung eines Winkels ϱ viel kleiner ist, als die tatsächlich bei der Messung von i und r begangenen Fehler, vorausgesetzt, daß der Brechungsindex annähernd genau ist. Diese Tatsache geht mit aller Deutlichkeit aus den Formeln (Seite 561) hervor.

Wir konstatieren, daß der Fehler bei der Winkelbestimmung im allgemeinen nach der Reihenfolge $\varrho_P \varrho_M \varphi_P \varphi_M$ zunimmt. Bei den besten Bestimmungen der Winkel ϱ überschritt der vermutliche Fehler einzelner Messungen denjenigen gewöhnlicher goniometrischer Messungen mittlerer Schärfe nicht ($2' - 3'$!). Bei den schlechtesten Bestimmungen der Winkel φ konnte der Fehler $\frac{1}{2}^\circ$ oder noch mehr erreichen.

Für die meisten Messungen wurde das Goniometerfernrohr mit einer Verkleinerungsvorrichtung benutzt; in einzelnen Fällen kam ein Linsensystem von schwacher Vergrößerung zur Anwendung.

Ergebnisse der Messungen.

Die Ergebnisse der mikroskopischen und goniometrischen Messungen der Orientierungsebenen mögen nun kurz zusammengefaßt werden.

Es ergab sich die Tatsache, daß in allen Varietäten, die untersucht wurden, die Lamellen nach bestimmten kristallographischen Flächen des Feldspates orientiert waren, und daß alle diese Flächen ziemlich einfache Indizes hatten. Die Lamellen, welche auf Spaltflächen Avanturisierung hervorrufen, sind in allen Varietäten nach denselben Kristallflächen orientiert.

Im ganzen ergab sich, daß die Orientierungsebenen der Lamellen parallel folgenden Flächenlagen gelegen sind:

(112), $(1\bar{1}2)$, $(\bar{1}13)$, (150), $(1\bar{5}0)$, (110), $(1\bar{1}0)$, $(0\bar{2}1)$, (010), (001).

Von diesen sind (001), (010), (110), $(1\bar{1}0)$ als ausgebildete Flächen bei sozusagen allen Feldspatkristallen bekannt; $(0\bar{2}1)$ ist eine verhältnismäßig

häufige Form, währenddem (112), ($1\bar{1}2$), ($\bar{1}13$), (150), ($1\bar{5}0$) zu den sehr seltenen Formen gehören, die nur gelegentlich und in sehr untergeordneter Entwicklung beobachtet wurden.

Tabelle 1 gibt die Winkel $\varrho_P \varrho_M \varphi_P \varphi_M$ der erwähnten Flächenlagen für Albit, Anorthit und Orthoklas, berechnet nach den bekannten Achsenverhältnissen dieser Mineralien[1]).

Tabelle 1.

Form	Albit				Anorthit				Orthoklas			
	Pol: Normal zu 001		Pol: Normal zu 010		Pol: Normal zu 001		Pol: Normal zu 010		Pol: Normal zu 001		Pol: Normal zu 010	
	ϱ_P	φ_P	ϱ_M	φ_M	ϱ_P	φ_P	ϱ_M	φ_M	ϱ_P	φ_P	ϱ_M	φ_M
112	20°38′	59°10	76°10′	18°10′	21° 3′	56°45′	74°41′	18° 8	20°57′	56°38′	78°40′	17°44′
$1\bar{1}2$	21 51	55 52	81 21	18 40	21 16	58 27	83 1	18 8				
$\bar{1}13$	19 44	55 52	75 38	16 46	18 57	58 27	76 13	16 34	19 2	56 38	79 40	16 4
$\bar{1}\bar{1}3$	19 30	59 10	83 36	16 46	19 47	56 45	83 18	16 34				
021	43 13	0 0	43 11	0 0	42 38	0 0	43 12	0 0	44 56	0 0	45 4	0 0
$0\bar{2}1$	46 49	0 0	46 47	0 0	46 46	0 0	47 24	0 0				
110	65 8	59 10	60 38	63 23	65 53	56 45	58 4	64 4	67 47	56 38	59 23	63 57
$0\bar{1}0$	69 10	55 52	59 56	63 23	69 20	58 27	62 27	64 4				
150	78 2	17 38	19 21	63 23	79 58	17 23	19 58	64 4	81 55	16 54	18 41	63 57
$1\bar{5}0$	84 57	17 13	19 15	63 23	84 21	17 36	19 32	64 4				

Der Vollständigkeit halber werden die Winkel der Formen ($\bar{1}\bar{1}3$) und (021) ebenfalls gegeben. Für alle Winkel werden die positiven spitzen Werte angeführt. Die Richtung, in welcher der Winkel abzustechen ist, und ob die positive oder negative a-Achse als Grundlage dient, ist jeweils leicht zu ersehen.

Zum Vergleich mit den gemessenen Werten wurden die berechneten Winkelwerte der Avanturinplagioklase einfach durch Interpolation zwischen den Winkeln von Albit und Anorthit ermittelt, auf Grundlage der bekannten

1) Albit: $a:b:c = 0{,}6367:1:0{,}5593$
$\alpha = 94°15'$; $\beta = 116°37'$; $\gamma = 87°41'$
($\lambda = 86\ 24$; $\mu = 63\ 28$; $\nu = 90\ 28$)
C. Dreyer und V. Goldschmidt, Meddelelser om Grönland XXXIV, 1907.
(In der Tafel der Elemente Seite 43 steht $= 86°42'$ statt $86°24'$).
Anorthit: $a:b:c = 0{,}6347:1:0{,}5501$
$\alpha = 93°13'$; $\beta = 115°56'$; $\gamma = 91°12'$
($\lambda = 85\ 50$; $\mu = 63\ 56$; $\nu = 87\ 6$)
V. Goldschmidt, Winkeltabellen (1897, Seite 141).
Orthoklas: $a:b:c = 0{,}6585:1:0{,}5554$
$\beta = 116°03'$
V. Goldschmidt, Winkeltabellen (1897, S. 143).

Zusammensetzung der Plagioklase. Diese Methode mag streng genommen nicht richtig sein, ist aber für unsere Zwecke von genügender Genauigkeit und ist zudem wahrscheinlich die genaueste der zur Verfügung stehenden Methoden[1]), da die Achsenverhältnisse der verschiedenen Plagioklase nur unzureichend bekannt sind.

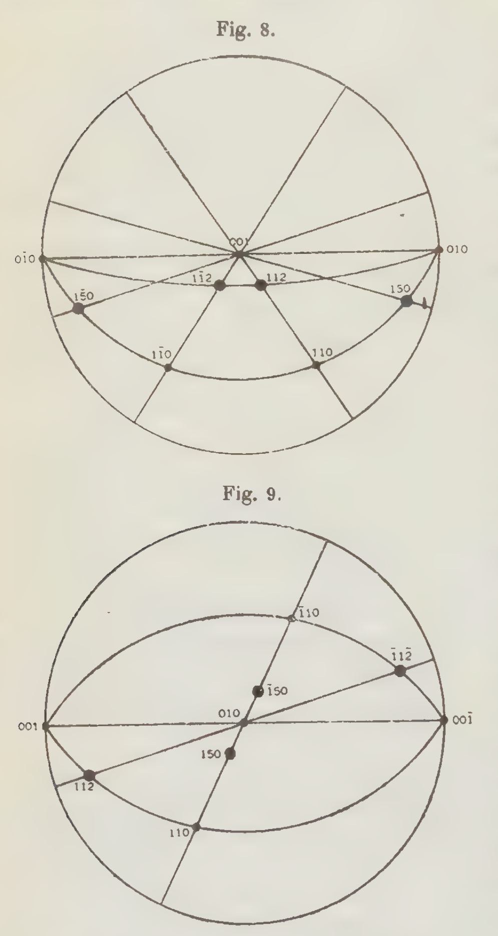


Fig. 8.

Fig. 9.

Die an Mikroklinen (Mikroklin-Perthiten) gemessenen Winkel wurden mit den für Orthoklas berechneten Winkeln verglichen, weil der Mikroklin stets so fein verzwillingt war, daß die Orientierung der reflektierenden Lamellen nicht mit bezug auf einzelne Zwillingslamellen gemessen werden konnte (wie bei den Plagioklasen möglich war), sondern nur auf die scheinbar monoklinen Elemente der ganzen verzwillingten Spaltstücke bezogen werden konnten. Überdies ist der Unterschied in den Winkeln zwischen Orthoklas und Mikroklin unbedeutend.

Die Flächen, welche Orientierungsebenen der reflektierenden Lamellen darstellen, sind in Fig. 8—11 in stereographischer Projektion gezeichnet. Fig. 8 und 9 geben die an Mikroklinen beobachteten Flächen wieder, Fig. 10 und 11 jene der Plagioklase. In Fig. 8 und 10 ist die Projektionsebene (001), in Fig. 9 und 11 ist sie (010). Die wichtigsten Orientierungsebenen sind mit großen Punkten, weniger wichtige mit kleinen Punkten dargestellt.

Am zahlreichsten sind diejenigen Lamellen vorhanden, welche auf den Spaltflächen Avanturisierung hervorrufen. In den Plagioklasen wird sie auf (001) hauptsächlich durch Lamellen nach (112), untergeordnet durch solche nach (1$\bar{1}$2) verursacht. In den Mikroklinen sind die beiden Formen

---

1) Siehe V. Goldschmidt, **Winkeltabellen** (1897, S. 404).

gleich stark vertreten. Die Avanturisierung auf (010) wird sowohl bei den Plagioklasen wie bei den Mikroklinen stets durch Lamellen nach (150) und $(1\bar{5}0)$ in etwa gleich starker Entwicklung hervorgerufen. Manchmal sind parallel einer oder beider Spaltflächen (001) und (010) zahlreiche Lamellen zu beobachten, aber es führen diese Flächen in der Regel wenige Lamellen, oftmals auch keine. Dasselbe gilt für die Flächen (110) und $(1\bar{1}0)$. Parallel $(0\bar{2}1)$ wurden in zwei der untersuchten Plagioklasvarietäten einige Lamellen festgestellt. Lamellen parallel $(\bar{1}13)$ konnten nur einmal beobachtet werden und zwar ebenfalls an einem Plagioklase.

Fig. 10.

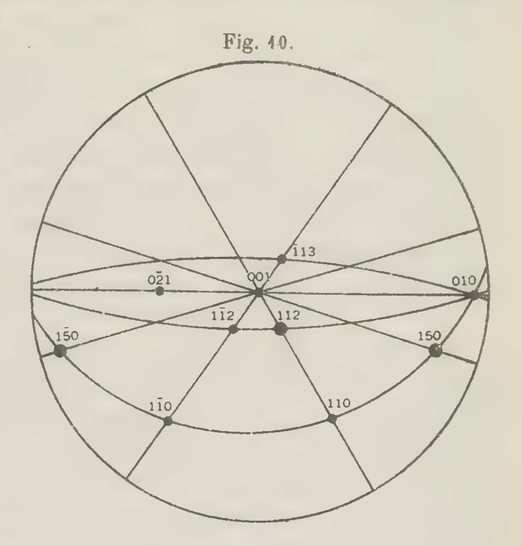
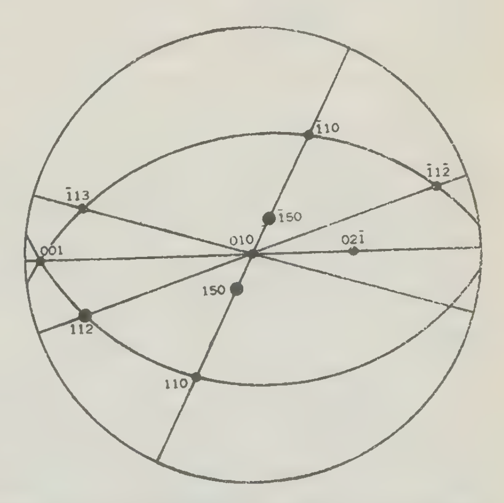


Fig. 11.



Orientierung der Lamellenkanten.

In den Fällen, wo die Lamellen deutliche Kristallumgrenzung zeigten, war es unschwer festzustellen, daß gewisse Richtungen vorhanden sind, nach denen sich die Kanten öfter orientieren als nach anderen. Diese Orientierung war jedoch nicht so gesetzmäßig als jene nach den Ebenen. Einfache kristallographische Verhältnisse zwischen den Richtungen der Kanten wurde nur ausnahmsweise angetroffen. Die Winkel schwankten beträchtlich, sogar an derselben Probe, und es erwies sich die Orientierung an verschiedenen Proben oft als gänzlich ungleichartig.

Es muß betont werden, daß wir von keiner der Kanten die kristallographische Beziehung zu den Kristallachsen der Lamellen kennen, auch dann nicht, wenn wir annehmen, daß die Lamellen Hämatitkristalle sind; so haben wir an sechsseitigen Lamellen z. B. keine Möglichkeit zu ent-

scheiden, ob die Kanten durch Flächen erster oder zweiter Stellung bedingt sind; an den verzerrten Lamellen von acht- oder zehnseitiger Umgrenzung ist die Identifizierung der Kanten noch unsicherer. Im übrigen haben viele der Lamellen keine regelmäßigen Konturen. Wir sind also i. a. nicht in der Lage, die gegenseitige Orientierung der Kristallachsen des Feldspates und derjenigen der Lamellen festzustellen.

Angesichts dieser Tatsache erschien es von wenig Interesse, ausgedehntere Messungen über die Orientierung der Kanten zu unternehmen. Ausgeführt wurden an Schnitten nach (001) und (010) lediglich die Messungen der Winkel zwischen a-Achse (Spaltrisse) des Feldspates und die Projektionen der Lamellenkanten auf die betr. Spaltfläche. Diese Messungen können am besten den Einzelbeschreibungen der Proben beigefügt werden.

Die Eigenschaften der reflektierenden Lamellen.

Die Lamellen waren zu dünn, um auf mechanischem Wege vom Feldspat getrennt zu werden. Sie wurden daher hauptsächlich unter dem Mikroskope an Spaltstücken und Schliffen des Feldspates untersucht.

Die verschiedenen Avanturinfeldspäte zeigten beträchtliche Unterschiede, was die Form und die Größe der Lamellen anbelangt, doch konnten keine Unterscheidungen zwischen den verschiedenen Varietäten auf Grund anderer Eigenschaften aufgestellt werden. Es liegt also kein Grund vor, um die Lamellen als zu mehr als einer Mineralspezies gehörig zu betrachten. Die folgenden Beschreibungen beziehen sich also auf die allgemeinen Eigenschaften der Lamellen aller untersuchten Proben.

Größe; Kristallumgrenzung.

Die kleinsten Lamellen waren unter dem Mikroskope kaum sichtbar; die größten konnten leicht vom unbewaffneten Auge erkannt werden. Diese beiden Extreme waren durch alle Übergänge verbunden. Die Lamellen des Mikroklins waren gewöhnlich kleiner als die des Plagioklases; erstere erreichten selten ein Ausmaß von mehr als 0,2 mm Durchmesser, letztere wurden oft bis zu 3 mm gemessen.

Wie von Scheerer[1]) und anderen, die Avanturinfeldspäte mikroskopisch studierten, beobachtet wurde, bilden die Lamellen oft fast regelmäßige Hexagone, doch zeigen sie öfter verzerrte sechsseitige oder rhombenförmige Umrisse. Unsymmetrische acht- oder zehnseitige Umrisse werden ebenfalls beobachtet, und lange rechteckige Streifen, deren Länge die Breite um ein mehrfaches übertrifft, sind sehr verbreitet. Lamellen mit gerundeten oder unregelmäßig gekrümmten Konturen werden häufig angetroffen. Die Lamellen zeigen, wenn sie parallel einer Spaltfläche liegen, häufiger regelmäßige hexagonale oder rhombische Umrisse als in den anderen Lagen.

1) loc. cit., S. 157.

Interferenzfarben; Dicke.

Die intensive Farbe, welche die Lamellen im reflektierten Lichte in Erscheinung treten lassen, wurden von Scheerer[1]) als Farben dünner Blättchen erklärt. Die Richtigkeit dieser Annahme konnte mühelos im Laufe vorliegender mikroskopischen Studie nachgewiesen werden. Das Licht, welches von den opaken Lamellen gespiegelt wurde, hatte stets dieselbe graue Farbe, währenddem die Spiegelungen von den durchsichtigen Lamellen lebhafte Farben zeigten, die mit den Absorptionsfarben, d. h. mit der Dicke der Lamellen, variierten. Es konnte z. B. beobachtet werden, daß die Absorptionsfarben gewisser Lamellen von sehr hellgelb an den Rändern zu hellem Braunrot in den mittleren Teilen übergingen. Die Interferenzfarben im reflektierten Lichte gingen an denselben Lamellen von dunkelgrau I. Ordnung an den Rändern zu den lebhaften Farben II. Ordnung in den mittleren Teilen über.

An den dünnen Lamellen von gelblichem oder hellbraunem Farbenton (im durchfallenden Lichte) wurden die Interferenzfarben nicht merklich durch die Absorption eines der die Lamelle passierenden interferierenden Strahles geändert. In dem Maße wie die Lamellen dicker wurden, machte sich der Einfluß der Absorption mehr bemerkbar, und an den tief-braunroten Lamellen war die Absorption stark genug, um alle Interferenzfarben zu unterdrücken. Das von solchen Lamellen reflektierte Licht war deshalb von grauem Ton, wie dasjenige der opaken Lamellen.

Wir wissen bereits, daß die Dicke der Lamellen etwa dem halben Gangunterschied der von ihnen reflektierten, zur Interferenz gelangenden Strahlen beträgt. Es ist demnach einleuchtend, wie die Dicke der dünnen, deutliche Interferenzfarben zeigenden Lamellen, approximativ bestimmt werden kann. Die allerdünnsten der Lamellen zeigten als Interferenzfarben grau und weiß der I. Ordnung, und ihre Dicke konnte somit auf zwischen 50 und 100 $\mu\mu$ geschätzt werden. Dickere Lamellen wiesen Interferenzfarben von gelb I. Ordnung bis rot II. Ordnung auf, was einer Dicke von 150 $\mu\mu$ bis 500 $\mu\mu$ entspricht. Die Mehrzahl der Lamellen hatte eine Dicke von zwischen 100 und 400 $\mu\mu$. In Schnitten, wo die Lamellen beiläufig senkrecht zu ihren Ebenen getroffen waren, erschienen sie als fast unsichtbare Striche, welche bei weitem zu dünn waren, um mit den gewöhnlichen Vorrichtungen des Mikroskopes gemessen werden zu können.

Im Laufe der Beobachtungen der Interferenzfarben konnte festgestellt werden, daß Licht, welches von Lamellen mit kleinen ϱ-Werten reflektiert wurde, niemals bemerkbare Polarisation aufwies.

1) loc. cit., S. 157.

Absorptionsfarben.

Die Farbe der reflektierenden Lamellen im durchfallenden Lichte wechselte je nach der Dicke von sehr hellgelb und rötlichbraun bis zu tiefbraunrot oder blutrot.

Lamellen, die mit der Ebene des Schliffes einen kleinen Winkel ϱ bildeten, zeigten keinen Pleochroismus. Lamellen mit großen ϱ-Werten schienen hingegen auf den ersten Blick stark pleochroitisch zu sein. In gewöhnlichen Dünnschliffen des Feldspates beobachteten wir folgende Absorptionsfarben solcher Lamellen (z. B. Lamellen parallel (112) in Schliffen nach (010) beobachtet, oder Lamellen parallel (150) in Schliffen nach (001)):

1. In den Schwingungsrichtungen senkrecht zu den Schnittlinien der Lamellen: Farben, welche zwischen gelb bis kräftigem Braunrot oder Blutrot schwanken (je nach der Dicke der Lamellen).
2. In Schwingungsrichtungen parallel den Schnittlinien der Lamellen dunkelbraune Farben von annähernd gleichem Ton in allen Lamellen (unabhängig von der Dicke).

Der Farbenwechsel ist also scheinbar stärker in den dünneren Lamellen als in den dickeren. Es besteht kein merklicher Wechsel in der Qualität der Farben, sondern vielmehr ein Wechsel im Ton derselben bräunlichen Farbe zwischen dunkel in einer Richtung und hell in der andern.

Dieser Wechsel in den Farbentönen ist von früheren Autoren beobachtet worden und wurde als Pleochroismus[1]) erklärt. Da man die reflektierenden Lamellen als Hämatit betrachtete, in tafeligen Kristallen nach der Basis, wurde ein starker Pleochroismus $\omega > \varepsilon$ (ω dunkelbraun, ε hellbraun) als eine der charakteristischen Eigenschaften des Hämatits allgemein angenommen. Eine etwas eingehendere Betrachtung der beschriebenen Beobachtungen wird jedoch zeigen, daß diese Erklärung nicht zutrifft.

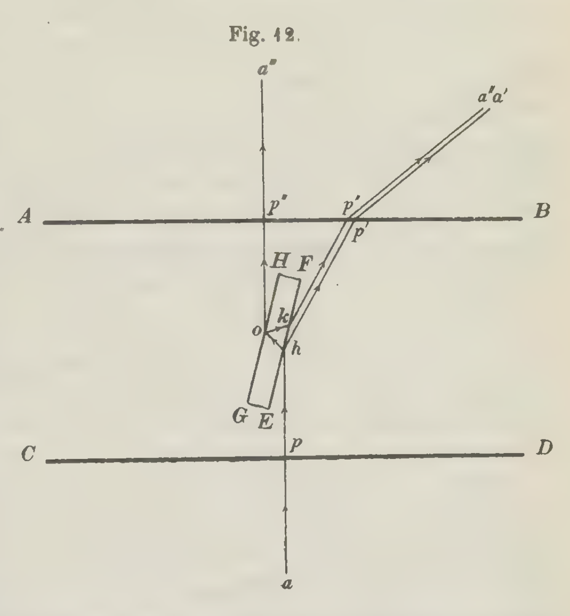
Wenn die Lamellen Hämatitkristalle sind, tafelig nach der Basis ausgebildet, müssen solche, die parallel der Oberfläche des Feldspatschliffes liegen, oder solche, die mit derselben kleine Winkel (ϱ) bilden, die Absorptionsfarbe der Schwingungsrichtung ω zeigen. Nach den Beobachtungen an solchen Lamellen variieren ihre Absorptionsfarben zwischen gelb- und braunrot. Den Beobachtungen an Lamellen von großem ϱ zufolge, sollte hingegen die Farbe der Schwingungsrichtung ω (in der Richtung parallel den Schnittlinien der Lamellen) dunkelbraun sein, mit sehr geringen Unterschieden. Dabei müßten die Farben von ε (oder striktim einer Richtung zwischen ε und ω) zwischen gelb und braunrot variieren. Anders gesagt entsprechen die Absorptionsfarben von ω an Lamellen von kleinem Winkel ϱ den Farben von ε an Lamellen mit großem ϱ. Dieses deutet darauf hin, daß die Lamellen nur sehr schwach (wenn überhaupt) pleochroitisch sind,

1) F. Rinne, Neues Jahrb. f. Min. 1890, I, S. 183.

und es müssen die dunklen Absorptionsfarben für Schwingungsrichtungen parallel den Schnittlinien der Lamellen von großem Winkel ϱ in der nachstehend skizzierten Weise erklärt werden.

Fig. 12 stellt die Lichtstrahlen dar, wie sie ein Spaltstück $ABCD$ mit eingeschlossener Lamelle $EFGH$ von dem Winkel $\varrho = 75°$ durchlaufen. Das Licht des auffallenden Strahles aph wird als nicht polarisiert angenommen. Durch die Wirkung der Lamelle werden gebrochene und gespiegelte Strahlen polarisiert[1]). Es schwingt der reflektierte Strahl senkrecht zur Einfallsebene, währenddem der durchgelassene Strahl $op'''a'''$ in dieser Ebene selbst schwingt. Besteht nun der einfallende Strahl (ap) aus polarisiertem Licht, so wird der durchgelassene Strahl eine maximale Intensität aufweisen für die Schwingungsrichtung senkrecht zur Schnittlinie der Lamelle, und minimale Intensität besitzen für die Richtung parallel dieser Linie. Dies ist aber eben der scheinbare Pleochroismus ($\omega > \varepsilon$), der an Lamellen von großem Winkel ϱ zu beobachten ist.

Fig. 12.



Daß diese Erklärung zutrifft, wurde an der Tatsache bewiesen, daß das Licht, welches von Lamellen mit großem Winkel ϱ gespiegelt wurde (Strahlen $p'a'$ Fig. 12) sich als weitgehend polarisiert erwies, mit einer Schwingungsrichtung parallel den Schnittlinien der Lamellen. Diese Tatsache konnte an einer Anzahl von Schliffen mit Lamellen von ϱ-Werten um $75°$ beobachtet werden. Es geht daraus notwendig hervor, daß die durchgelaufenen Strahlen ($p'''a'''$) polarisiert sein müssen, und zwar mit einer Schwingungsrichtung senkrecht zu den Schnittlinien.

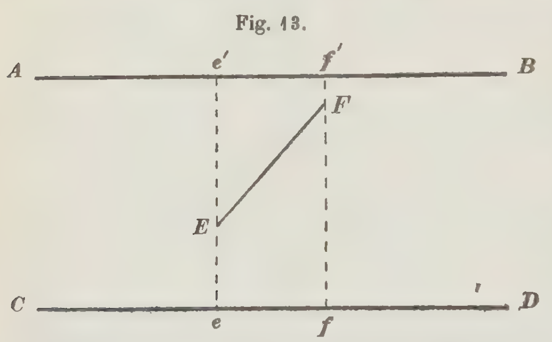
---

1) Das Phänomen der Polarisation durch Spiegelung und Brechung ist zu gut bekannt, um eine Erklärung zu erfordern. Es sei nur daran erinnert, daß die Polarisation an metallischen Substanzen wie die hier betrachteten Lamellen weder für den reflektierten noch für den gebrochenen Strahl jemals vollständig ist. Sie erreicht ein Maximum bei einem gewissen (stets großen) Winkel, dem Haupteinfallswinkel, und ist bei kleinem Einfallswinkel ganz unwesentlich. — C. Försterling (Neues Jahrb. f. Min. B. XXV, 360, 1908) bestimmte den Haupteinfallswinkel von Hämatit zu 71—73° bei Strahler mittlerer Wellenlänge.

Der scheinbare Pleochroismus an den Lamellen der Avanturinfeldspäte, die unter großem Winkel ϱ beobachtet werden, ist also nicht die Folge irgendwelcher starker Absorptionsunterschiede zwischen den Schwingungsrichtungen ω und ε (angenommen, daß die Lamellen Hämatit-Tafeln seien), sondern ist, wie oben angedeutet, durch die Polarisation von Strahlen, wenn sie unter geeigneten Winkeln auf die Lamellen fallen, zu erklären.

In dicken Schliffen oder an Spaltstücken zeigen die Lamellen von großen Winkeln ϱ im polarisierten Lichte (mit nur einem Nicol) deutliche Interferenzspektren mit Bändern parallel den Schnittlinien. Diese Lamellen zeigen denselben scheinbaren Pleochroismus wie diejenigen in dünnen Schliffen. Je dicker der Teil des Feldspates ist, der von den Lamellen durchdrungen wird, desto größer ist die Anzahl der Bänder in den Spektren. An Lamellen, die nur dünne Schichten des Feldspates durchdringen, sehen wir (wie in gewöhnlichen Dünnschliffen) keine ausgedehnten Spektren, gelegentlich aber einzelne farbige Streifen. Bei Drehung des Mikroskoptisches verschwinden alle Spektren in zwei unter 90° zueinander liegenden Richtungen, die mit den Auslöschungsrichtungen des Feldspates zwischen gekreuzten Nicols übereinstimmen. Dieses Phänomen wird durch die Tatsache erklärt, daß die Lamellen (von großem Winkel ϱ) in dem doppelbrechenden Feldspat eingeschlossen sind. In Fig. 13 stellt EF eine Lamelle dar, die in dem Feldspatschnitte $ABCD$ eingeschlossen ist und einen Winkel ϱ hat, der groß genug ist, um bei den durchfallenden Strahlen bemerkbare Polarisation hervorzurufen. Benutzen wir das untere Nicol, so bildet die Lamelle einen etwas unvollkommenen Analysator für den darunterliegenden keilförmigen Teil des Feldspates $EFfe$. Benutzen wir das obere Nicol, so wird die Lamelle für den darüberliegenden keilförmigen Teil des Feldspates $EFf'e'$ Polarisator sein. In beiden Fällen erhalten wir ein Interferenzspektrum, das demjenigen Feldspatkeil entspricht, welcher zwischen der Lamelle und der äußeren Fläche des Schnittes (in einem Fall die obere, in dem anderen die untere) liegt. Es ist selbstverständlich, daß die Bänder des Spektrums den Schnittlinien der Lamellen stets parallel sein müssen. In einem derartigen stauroskopischen System, wo eines der Nicols durch Lamellen ersetzt wird, die in dem zu untersuchenden Schnitte liegen, können wir nicht den Winkel zwischen den »Nicols« und gleichzeitig auch die relative Lage zwischen den Schwingungs-

Fig. 13.



richtungen der »Nicols« und des Schnittes ändern. Sind die »Nicols« gekreuzt, so hat vielleicht der Feldspat keine günstige Lage, um Interferenzfarben zu zeigen, und wenn der Feldspat in der günstigsten Lage ist, liegen die »Nicols« womöglich nur unter einem kleinen Winkel zueinander. Behält man dies im Auge, so bietet das Verhalten von Lamellen mit großem Winkel ϱ beim Drehen des Mikroskoptisches dem Verständnis keine Schwierigkeiten.

Doppelbrechung.

Lamellen, die parallel dem Schnitte sind (oder mit ihm kleine Winkel bilden) löschen zwischen gekreuzten Nicols gleichzeitig mit dem Feldspate aus. Lamellen von großem Winkel ϱ blieben hell, als der Feldspat auslöschte, und erwiesen sich dadurch als anisotrop. Diese Verhältnisse waren zu erwarten, wenn wir die Lamellen als Tafeln nach der Basis getroffener einachsiger Kristalle ansehen. Versuche an den isotropen Lamellen, Achsenbilder zu bekommen, schlugen fehl, doch kann dies nicht auffallen, wenn wir die äußerste Dünne der Lamellen bedenken, von denen die meisten nicht dicker waren als etwa der $\frac{1}{100}$ Teil des dünnsten Gesteinsdünnschliffes (siehe S. 569), wozu sich noch der störende Einfluß des doppelbrechenden Feldspates, in dem die Lamellen sich eingeschlossen befinden, gesellte.

Den Gang der Strahlen durch Lamellen, die Doppelbrechung aufweisen, zeigt Fig. 12 ($aphop'''a'''$). Die Strahlen werden nie durch die Lamellen gelassen in einer Richtung, die der Ebene der Lamelle nahekommt. Wenn man die Lamellen als Hämatit oder als andere einachsige Kristalle in basalen Platten betrachtet, werden die durchgelassenen Strahlen offenbar nie die Schwingungsrichtung ε besitzen. Folglich werden wir in keinem Fall die maximale Doppelbrechung antreffen, und der Gangunterschied dieser durchgelassenen Strahlen wird von der Dicke der Lamellen und von ihrem Winkel mit dem Schnitte (ϱ) abhängig sein.

Chemische Proben.

Scheerer[1]) fand, daß das ursprüngliche rote Pulver des Sonnensteins von Tvedestrand nach der Erhitzung mit Salzsäure weiß wurde; das Filtrat enthielt Eisenoxyd. Im Laufe vorliegender Studie wurden an Beispielen verschiedener Avanturinfeldspäte ähnliche Versuche mit demselben Resultate ausgeführt. Die mikroskopische Untersuchung des Pulvers zeigte, daß die rote (rosa) Farbe durch die Anwesenheit der dünnen reflektierenden Lamellen hervorgerufen wurde, und daß die Entfärbung durch die Behandlung mit HCl seine Ursache in der Auflösung der Lamellen hatte. Diese Versuche zeigen also, daß die Lamellen der Avanturinfeldspäte Eisenoxyd enthalten.

1) Pogg. Ann. LXIV, 166, 1845.

Einige Bemerkungen über Hämatit.

Zum Vergleiche mit den reflektierenden Lamellen von Avanturinfeldspäten wurden mehrere Hämatitproben auf Durchsichtigkeit, Absorptionsfarben und Pleochroismus untersucht. Die fein pulverisierten Proben wurden in flüssigem Canadabalsam eingebettet und unter dem Mikroskop untersucht. Es konnte der Grad der Durchsichtigkeit geschätzt werden, indem tafelige Körner, die auf der flachen Seite lagen, gewählt wurden, und nachdem die Farbe notiert worden war, dieselben auf die Kanten aufgerichtet wurden (durch Bewegung des Deckglases) zur Messung der Dicke. Die Durchsichtigkeit schwankt zwischen weiten Grenzen, indem manche Hämatite auch als feinstes Pulver opak bleiben, andere hingegen durchsichtig sind. An einem Beispiel mittlerer Durchsichtigkeit (Eisenglimmer von Montgomery County, Pa.) wurden folgende Beobachtungen gemacht:

Absorptionsfarbe	Dicke
vollständig opak	0,01 mm
sehr dunkel blutrot, fast opak	0,003 mm
tief blutrot	0,001 mm

In den Schnitten wurden Körner verschiedener Orientierung gefunden. Einige waren parallel der Basis getroffen und waren vollständig isotrop; andere waren unter einem Winkel zur Basis orientiert und zeigten starke Doppelbrechung und wohl definierte Auslöschungsrichtungen.

Besitzt der Hämatit einen starken Pleochroismus, so müßte dieser an den doppelbrechenden Körnern zu sehen sein. Trotz sorgfältiger Prüfung war an keinem der untersuchten Körner deutliche Änderung der Farbe oder der Nuance wahrzunehmen; wir schließen daraus, daß der Hämatit keinen oder nur sehr geringen Pleochroismus besitzt.

Die Absorptionsfarben der durchsichtigen Hämatitarten sind sehr charakteristisch, blutrot, braun, usw., je nach der Varietät und der Dicke. Sie unterscheiden sich ausgesprochenermaßen von denjenigen des Göthits, die viel heller sind und stets von einem reineren Braun, oder auch gelblich.

Es ist ersichtlich, daß diese Eigenschaften des Hämatits gut mit den entsprechenden der reflektierenden Lamellen der Avanturinfeldspäte übereinstimmen.

Zusammenfassung der Eigenschaften der Lamellen.

Wir können nunmehr die Daten, die auf die Identifizierung der reflektierenden Lamellen Bezug haben, zusammenfassen:

1. Die hexagonalen Umrisse, welche die Lamellen oft aufweisen, zusammen mit den optischen Eigenschaften, die mit solchen einachsiger Kristalle in Tafeln nach der Basis übereinstimmen, deuten auf eine hexagonale oder trigonale Symmetrie.

2. Die Absorptionsfarben sind für die Lamellen wie für den Hämatit die nämlichen, ferner ist das Fehlen eines deutlichen Pleochroismus für beide charakteristisch.
3. Chemische Versuche zeigen, daß die Lamellen Eisenoxyd enthalten[1]).
4. Thermische Versuche (die unten noch anzuführen sind) zeigen, daß die Lamellen sogar nach anhaltender Erhitzung des Avanturinfeldspates auf Temperaturen um 1050° keine wesentliche Änderung zeigen. Bestünden die Lamellen aus Göthit oder anderen wasserhaltigen Eisenoxyden, so müßten wir eine beträchtliche Änderung durch Zerfall dieser Hydrate bei der Erhitzung gewärtigen.

Alle diese Daten führen zu dem Ergebnis, daß die reflektierenden Lamellen der Avanturinfeldspäte aus Hämatit in tafeligen Kristallen nach der Basis bestehen, wie zuerst von Scheerer angenommen.

Thermische Daten.

Um wenn möglich einige Auskunft über die Stabilitätsverhältnisse zwischen dem Feldspat und den Hämatit-Einschlüssen zu erlangen, wurden eine Anzahl Erhitzungsversuche ausgeführt[2]). Frische, durchsichtige Spaltstücke, die Hämatitlamellen verschiedener Dicke und Größe enthielten, wurden für die Experimente ausgesucht. Die Konturen der Feldspäte und ihrer eingeschlossenen Lamellen wurden mittels der Camera Lucida gezeichnet und die Farben der verschiedenen Lamellen im durchfallenden Lichte notiert. Nach geeigneter Erhitzung (im elektrischen Widerstandsofen) wurden die Spaltstücke an die Luft gebracht, unter dem Mikroskop untersucht und mit den Zeichnungen verglichen.

Eine kurze Aufzeichnung der Experimente ist im Folgenden mitgeteilt:

1. Ein Spaltstück mit zahlreichen durchsichtigen Hämatitlamellen wurde eine Stunde lang auf 1260° erhitzt: der Feldspat blieb beständig doppelbrechend, mit Umrissen von derselben Schärfe wie vor der Erhitzung; farblos; durchsichtig, aber etwas trüb. Alle Hämatiteinschlüsse verschwanden.
2. Ein Spaltstück mit einigen hell gefärbten Hämatiteinschlüssen mit scharfen Umrissen eine Stunde auf 1150° erhitzt: keine sichtbare Änderung.
3. Dasselbe Stück eine halbe Stunde lang auf 1200° erhitzt: keine Änderung.

---

1) In diesem Zusammenhang muß bemerkt werden, daß Lamellen von ähnlichen Eigenschaften, die im Carnallit Einschlüsse bilden, für sich analysiert worden sind und sich als aus Fe_2O_3 ohne H_2O zusammengesetzt erwiesen. (O. Ruff, »Kali«, I, 81, 1907.)

2) Proben von Aamland, Söndeled, Norwegen lieferten das beste Material für diese Experimente, wegen der Frische des Feldspates und der beträchtlichen Größe der Hämatit-Lamellen.

4. Dasselbe Stück eine halbe Stunde lang auf 1230° erhitzt: Feldspat unverändert. Einige Hämatitlamellen verschwanden; andere wurden heller und zeigten randliche Korrosion.
5. Das Stück von Exp. 1 24 Stunden lang auf etwa 1050° erhitzt: Feldspat milchig weiß, trüb; voll eines sehr feinen, schwarzen Staubes.
6. Ein Spaltstück mit zahlreichen Hämatitlamellen eine halbe Stunde lang auf 1235° erhitzt: der Feldspat doppelbrechend, farblos, etwas trüb, aber noch durchsichtig. Aller Hämatit verschwunden.
7. Ein Spaltstück mit teils durchsichtigen, teils opaken Lamellen eine Stunde lang auf 1230° erhitzt: der Feldspat praktisch unverändert, fast aller Hämatit verschwunden.
8. Das Stück von Exp. 7 18 Stunden lang auf etwa 1050° erhitzt: Feldspat weiß, trüb, nur wenig durchsichtig. Die opaken Lamellen kehrten an denselben Stellen und mit denselben Umrissen wie vor der Erhitzung (Exp. 7) wieder. Sie reflektierten das Licht aber nicht wie vordem und bestanden offenbar aus einem feinen Aggregate einer opaken oder sehr dunkelbraunen Substanz. Die ursprünglich durchsichtigen Lamellen erschienen nicht von neuem, doch war an den Stellen, die sie innegehabt hatten, eine dichte Ansammlung schwarzen Staubes zu beobachten.
9. Das Stück von Exp. 8 eine Stunde lang auf 1235° erhitzt: die opaken Lamellen verschwanden von neuem.
10. Dasselbe Stück 40 Stunden lang auf etwa 1050° erhitzt: die opaken Lamellen stellten sich wieder ein wie in Exp. 8. Der Feldspat opak, erfüllt von schwarzem Staub.
11. Ein Spaltstück mit opaken und durchsichtigen Lamellen eine Stunde lang auf 1235° erhitzt: Feldspat praktisch unverändert, nur etwas trüb. Sowohl opake wie durchsichtige Hämatitlamellen verschwunden.
12. Dasselbe Stück 45 Stunden lang auf etwa 1050° erhitzt: der Feldspat trüb und erfüllt von schwarzem Staub. Die opaken Lamellen kehrten in denselben Stellen wie vorher wieder. Die Substanz der Lamellen jetzt ein dunkles Aggregat wie in Exp. 8.
13. Ein Spaltstück mit opaken und durchsichtigen Lamellen wurde 22 Tage lang auf etwa 1050° erhitzt. Das Stück wurde untersucht und zurückgelegt nach je 1-, 2-, 7- und 14-tägiger Erhitzung. Nach 1 Tag waren einige der opaken Lamellen durchsichtig geworden mit tief-brauner Farbe; andere verhielten sich unverändert. Die ursprünglich durchsichtigen Lamellen waren scheinbar unverändert. Nach zwei Tagen war keine weitere Änderung wahrnehmbar. Nach 7 und 14 Tagen waren alle Lamellen sichtlich heller geworden, einige der ursprünglich opaken Lamellen waren jetzt rötlich-braun, andere tief-rot. Nach 22 Tagen hielten dieselben Verhältnisse noch

an. Der Feldspat blieb vollständig klar (ohne Bildung von schwarzem Staub wie in den Fällen, wo die Erhitzung zuerst bis 1230—1260° getrieben wurde). Die Spiegelung an den Lamellen war von derselben Intensität wie vor der Erhitzung.

Die Resultate dieser Experimente können wie folgt zuzammengefaßt werden:

Werden frische Spaltstücke von Avanturinfeldspat auf Temperaturen unter 1230° (um 1050°) erhitzt, so erleiden die Hämatitlamellen langsame Veränderung. Die opaken Lamellen werden mehr oder weniger durchsichtig, die durchsichtigen hellen sich gewöhnlich etwas auf. Der Übergang von opak zu durchsichtig mit rotbrauner Farbe scheint sich mit einiger Schnelligkeit zu vollziehen, derweilen der Übergang von dunklerem zu hellerem Braunrot oder Gelblichbraun ein sehr langsamer ist, und an den hellsten Lamellen ein Wechsel kaum nachweisbar ist, sogar nach langem Erhitzen. Die opaken Lamellen sind selten homogen, enthalten vielmehr gewöhnlich eine Anzahl unregelmäßiger Punkte durchsichtiger Substanz, welche dieselben Farben zeigt wie die ganz durchsichtigen Hämatitlamellen. Nach kurzer Erhitzung erleiden diese durchsichtigen Teile praktisch keine Änderung, währenddem die opaken Teile durchsichtig werden und bald dieselbe Farbe annehmen wie die durchsichtigen Teile, so daß die Lamelle homogen wird. Es scheint, als ob die Änderungen mit verzögerter Geschwindigkeit vor sich gehen, und nachdem ein gewisses Stadium erreicht ist, allmählich aufhören.

Diese Änderungen könnten als Folgen einer direkten Lösung des Hämatits in dem Feldspat (im festen Zustande) erklärt werden, wobei die Hämatitlamellen dünner und leichter werden. In diesem Falle wäre zu erwarten, daß die auffallendsten Änderungen sich an den dünnsten Lamellen vollziehen würden, und es sollten einige von diesen verschwinden, wenn die Erhitzung genügend lange fortgesetzt würde. Wie die Experimente zeigen, sind es aber gerade die dünnsten Lamellen, die sich am längsten halten; keine von ihnen verschwand, und die meisten erlitten keine merkliche Änderung, sogar nach 22-tägigem Erhitzen.

Die Änderung kann durch die Annahme erklärt werden, daß ein Übergang stattfindet von einer dunkleren zu einer helleren Modifikation des Hämatits. Die dunklere Art ist vielleicht ein sekundäres Produkt, und es bildet sich die ursprüngliche hellere Art durch die Erhitzung von neuem. Ein Vorgang dieser Art scheint dem tatsächlichen Verhalten der verschiedenen Hämatitlamellen beim Erhitzen zugrunde zu liegen. Da die experimentellen Daten spärlich sind, und nur andeuten können, haben wir keine genügende Basis zur eingehenden Diskussion dieser Probleme.

Das plötzliche Verschwinden der Hämatitlamellen bei 1235° findet seine geeignetste Interpretation durch die Annahme eines plötzlichen Schmelzens

des Hämatits zusammen mit einem Teil des ihn umgebenden Feldspates; vielleicht ist es ein eutektisches Schmelzen mit Reaktion zwischen dem Feldspate und dem Hämatit. Infolge äußerst geringer Dicke der Lamellen wäre die für eine solche Schmelzung notwendige Feldspatmenge auf alle Fälle gering. Die Flüssigkeit (Glas), die aus dem Schmelzen resultierte, würde nur sehr dünne Schichten an Stelle der Lamellen einnehmen und würde der Beobachtung unter dem Mikroskope entgehen. Es hätte den Anschein, als ob die Lamellen verschwunden seien ohne eine Spur zu hinterlassen, der umgebende Feldspat aber unverändert sei, ohne Anzeichen des Schmelzens. Die Tatsache, daß die opaken Lamellen an denselben Stellen wiederkehren, nachdem auf eine niedrigere Temperatur erhitzt wird, beweist, daß die Substanz nicht weit gewandert sein kann. Die Substanz dieser neuauftretenden Lamellen ist augenscheinlich verschieden von derjenigen der ursprünglichen Lamellen; und es muß also das Eisenoxyd im Laufe des Schmelzens und der Umkristallisation eine Umwandlung erlitten haben. Wir besitzen keine Möglichkeit der Entscheidung, was die Natur dieser Änderung gewesen sein kann; doch scheint es nicht unwahrscheinlich zu sein, daß ein Teil zum mindesten des Hämatits im Schmelzen zu Magnetit reduziert wurde.

Ursprung der Hämatit-Lamellen.

Die oben beschriebenen Untersuchungen zeigen, daß Avanturinfeldspäte als orientierte Verwachsungen von Feldspat und Hämatit anzusehen sind. Die wesentlichen Kennzeichen der Verwachsungen sind die folgenden: Die Hämatitkristalle bilden äußerst dünne Plättchen nach der Basis, und die Plättchen sind parallel einigen einfachen Kristallflächen des Feldspates orientiert. Auch die Kanten der Hämatitkristalle zeigen i. a. wohldefinierte Orientierung. Diese Tatsachen müssen im Auge behalten werden, wenn nach einer ausreichenden Erklärung des Ursprungs der Hämatitlamellen gesucht wird.

Von den verschiedenen möglichen Theorien scheinen zwei die orientierte Verwachsung gut zu erklären. Diese sind die Theorie der gleichzeitigen Kristallisation — von Scheerer vorgeschlagen — und die Theorie der Entmischung im festen Zustande, durch Johnson vertreten (siehe Literaturbesprechung). In der Diskussion über den Ursprung der Hämatitlamellen im Carnallit und Cancrinit weist Johnsen auf die Gründe hin, warum die Theorie der Entmischung jene der gleichzeitigen Kristallisation für den Fall der zwei genannten Mineralien vorzuziehen ist. Ähnliche Gründe sind natürlich auch für Avanturinfeldspäte stichhaltig.

Es ist klar, daß die Wachstumsflächen des Feldspates im allgemeinen nicht mit den Hauptorientierungsflächen der Hämatitlamellen übereinstimmen, da diese Ebenen sehr seltene Formen der Feldspäte darstellen. So ist es

z. B. höchst wahrscheinlich, daß die Flächen (112) und (150) auf keiner der untersuchten Proben je als Kristallflächen (Wachstumsflächen) vorhanden waren; und trotzdem stellen sie die wichtigsten Orientierungsebenen der Lamellen in allen Avanturinfeldspäten dar. Es müßte also angenommen werden, daß, falls man die Avanturinfeldspäte als Produkte der gleichzeitigen Kristallisation von Feldspat und Hämatit ansieht, die Mehrzahl der äußerst dünnen Hämatitlamellen während ihres Wachstums zu den Hauptwachstumsflächen des Feldspates Winkel bildeten. Dieses ist aber höchst unwahrscheinlich, wie die Erfahrung an anderen Kristallverwachsungen uns zur Genüge lehrt. So spricht denn die Orientierung der Hämatitlamellen ganz entschieden gegen die Theorie der gleichzeitigen Kristallisation einer Theorie, die sonst sehr plausibel erschiene.

Man kann sich die Bildung von Avanturinfeldspäten durch Entmischung im festen Zustande etwa folgendermaßen vorstellen: Die Feldspatkristalle waren zur Zeit ihrer Bildung ganz oder teilweise homogen und enthielten kleine Mengen Fe_2O_3 in fester Lösung entweder als Hämatit oder als Bestandteil einer Eisenverbindung. Durch Wechsel der zur Zeit der Bildung herrschenden äußeren Bedingungen, der Temperatur z. B., kann das Gleichgewicht der festen Lösung gestört werden derart, daß Fe_2O_3 nicht mehr in Lösung gehalten werden kann und sich in Einzelkristallen ausscheiden muß. Die Hämatitmoleküle werden sich dann gegen die Kristallisationszentren (d. h. die Stellen, wo Hämatitlamellen auftreten) bewegen, und Feldspatmoleküle müssen in der entgegengesetzten Richtung wandern. Nach der äußerst geringen Dicke der Lamellen zu schließen, müssen diese Bewegungen fast alle in den Orientierungsebenen der Lamellen vor sich gegangen sein. Nach alledem scheinen diese Ebenen durch die Struktur des Feldspates wohl definiert zu sein und stellen vielleicht Translationsflächen[1]) dar, nach denen sich Moleküle verhältnismäßig leicht bewegen können. Innerhalb solcher Ebenen werden wiederum gewisse Richtungen (Translationsrichtungen) vorhanden sein, nach denen die Moleküle maximale Beweglichkeit besitzen, und mit diesen sind vielleicht die Verzerrungen der Hämatitlamellen in Einklang zu bringen. Zu bemerken ist noch, daß einige der Orientierungsebenen tatsächlich als wichtige Strukturebenen des Feldspates bekannt sind. So sind (001) und (010) sowohl Spaltflächen als auch Zwillingsebenen. Von (110) und ($1\bar{1}0$) sind eine oder beide Spaltflächen, ferner ist ($0\bar{2}1$) eine Zwillingsebene. Es scheint also, daß die Annahme gerechtfertigt ist, nach welcher die anderen Orientierungsebenen und namentlich (112), ($1\bar{1}2$), (150) und ($1\bar{5}0$), welche an allen Avanturinfeldspäten auftreten, ebenfalls als durch die Struktur wohl definierte Ebenen, Gleitflächen, anzusehen sind.

---

1) Siehe A. Johnsen, Fortschritte der Mineralogie, Vol. III, S. 93, 1913.

Die also gezogenen Schlüsse über die Herkunft der Hämatitlamellen können in folgendem Satze zusammengefaßt werden: Die Avanturinfeldspäte sind aus der Entmischung einer ursprünglich homogenen festen Lösung des Feldspates mit Hämatit (oder einer Eisenverbindung) hervorgegangen, und zwar derart, daß dünne Hämatitlamellen sich längs gewisser Strukturebenen (Gleitflächen) des Feldspates ausgeschieden haben.

Geophysikalisches Laboratorium des Carnegie Instituts
Washington.

XXX. Über Nomogramme für den kristallographischen Gebrauch.

Von

Wilhelm Eitel in Leipzig.

(Mit 5 Skizzen und 4 Figuren im Text.)

F. E. Wright hat in seiner Schrift 'The Methods of petrographic-microscopic research' (Washington 1911) darauf hingewiesen, daß für optische Untersuchungen bei der Bestimmung der Mineralien in Gesteinen die Methoden zur Ermittlung der Brechungsindizes usw. besonders mit Hilfe von Tafeln sich praktisch einfach gestalten, welche die graphische Lösung der Formeln des Snelliusschen Brechungsgesetzes, der Achsenwinkelbestimmung usw. enthalten. Die dem genannten Werke beigegebenen Tafeln werden zweifellos von vielen Praktikern erfolgreich benutzt.

Es sei nun im folgenden dargelegt, daß auch der geometrische Kristallograph seine Arbeit bedeutend vereinfachen kann, wenn er sich die graphische Lösung seiner Rechenaufgaben in Gestalt einer kleinen Sammlung geeigneter Tafeln verschafft. Die dafür insbesondere in Betracht kommenden Formeln der sphärischen Trigonometrie lassen sich sehr bequem und in jeder wünschenswerten Genauigkeit in Nomogrammen darstellen. Es sei daher im folgenden unter Zugrundelegung des «Traité de Nomographie» von M. d'Ocagne (Paris 1899), der leider bei uns zu wenig beachtet worden ist, dargetan, auf welche Weise der Kristallograph für seine Zwecke geeignete Tafeln sich selbst herstellen kann. Es seien dabei freilich nur die einfachsten Nomogramme bevorzugt, welche den Hauptaufgaben der Kristallographie entsprechen.

I. Rechtwinklige und rechtseitige sphärische Dreiecke.

Die Auflösung sphärischer Dreiecke mit einer Seite $= 90°$ bzw. einem Winkel $= 90°$ erfordert Berechnungen gesuchter Stücke nach Ansätzen, die sich auf eine der folgenden Formen bringen lassen:

$$\cos\lambda = \cos\mu \cdot \cos\nu; \quad (1) \qquad \cos\lambda = \operatorname{ctg}\mu \cdot \operatorname{ctg}\nu; \quad (2)$$
$$\sin\lambda = \sin\mu \cdot \sin\nu; \quad (3) \qquad \sin\lambda = \operatorname{tg}\mu \cdot \operatorname{tg}\nu. \quad (4)$$

Welche der Seiten und Winkel eines sphärischen Dreiecks im einzelnen Fall jeweils für λ, μ und ν einzusetzen sind, wird am besten wohl durch eine Übersicht verständlich, wie sie bei Rosenbusch-Wülfing, Mikroskopische Physiographie usw. I. 1, 4. Aufl., 1904, S. 23, gegeben wurde. Berücksichtigen wir, daß $\cos\lambda = \sin(90^\circ - \lambda)$, $\operatorname{ctg}\lambda = \operatorname{tg}(90^\circ - \lambda)$ ist, so brauchen wir nur für die Formeln (3) und (4) eigene Tafeln zu konstruieren und können die beiden anderen Aufgaben (1) und (2) durch Einsetzen der Komplemente ohne weiteres entsprechend lösen.

a) Die Gleichung $\sin\lambda = \sin\mu \cdot \sin\nu$.

Schreiben wir in logarithmischer Form:

$$\log\sin\lambda = \log\sin\mu + \log\sin\nu,$$

und multiplizieren beide Seiten der Gleichung mit einer negativen Zahl $-k$, addieren gleichzeitig eine positive $+2h$, so erhalten wir

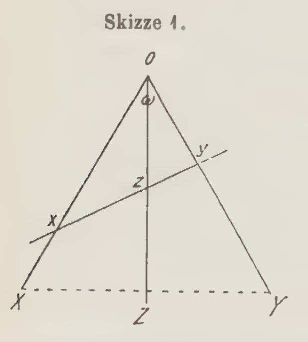
$$2h - k\cdot\log\sin\lambda = h - k\cdot\log\sin\mu + h - k\cdot\log\sin\nu,$$

oder

$$\frac{1}{\dfrac{1}{2h - k\cdot\log\sin\lambda}} = \frac{1}{\dfrac{1}{h - k\cdot\log\sin\mu}} - \frac{1}{\dfrac{1}{h - k\cdot\log\sin\nu}}$$

Eine derartige Funktion läßt sich sehr einfach darstellen durch die Abschnitte x, y, z, welche eine Gerade auf zwei in einem Ursprungspunkte O unter dem Winkel ω zusammenlaufenden Achsen OX, OY bzw. auf der Winkelhalbierenden von ωOZ abschneidet (s. Skizze 1), wenn

Skizze 1.



$$x = \frac{l}{h - k\cdot\sin\mu}; \qquad y = \frac{l}{h - k\cdot\sin\nu}$$

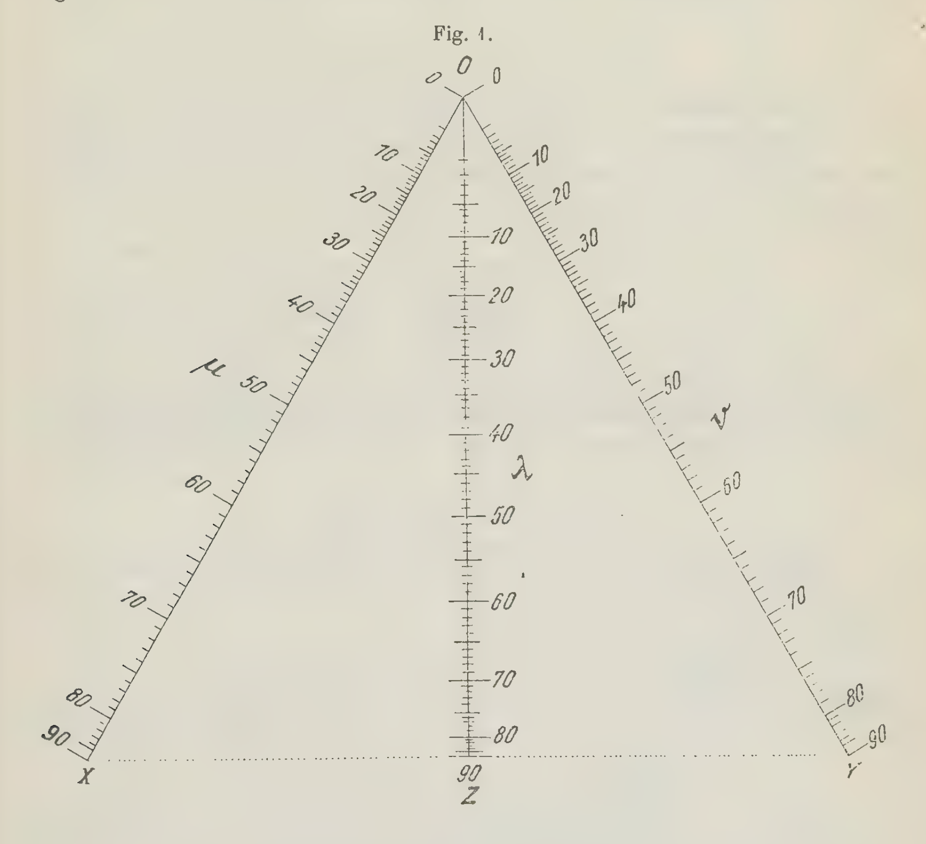
ist (l sei eine beliebige Länge, der Modul der Skalen OX und OY).

Für μ oder $\nu = 90^\circ$ ist bzw. $\lambda = \nu$ und $\lambda = \mu$; hat man daher denjenigen Punkt auf der Achse OX festgelegt, für welchen $x = \dfrac{l}{h-k}$ ist, so genügt es, von ihm aus alle Punkte der Achse OY auf OZ zu projizieren, um die entsprechenden Abschnitte zu bestimmen. Da die Ausdrücke für x und y durchaus symmetrisch gebaut sind, so werden die Maßstäbe auf OX und OY gleich werden. Man konstruiert zweckmäßig für alle μ-Werte die Skala auf OX nach der oben genannten Formel für x; alsdann überträgt man den gleichen Maßstab auf OY. Als ω-Wert wird zweckmäßig 60° gewählt; in der beigegebenen Fig. 1 ist $h = 1$, $k = 10$

gewählt, l (im Original) $= 20$ cm, womit bereits eine Ablesegenauigkeit von $\frac{1}{5}^\circ$ gewährleistet ist.

Zur graphischen Lösung der Sinusaufgabe (3) selbst brauchen wir nur eine feine Bleistiftslinie so zu ziehen, daß sie die darstellenden Punkte für μ auf OX, für ν auf OY verbindet; ihr Schnittpunkt auf der Mittellinie OZ ist der darstellende Punkt für λ. Die Cosinusaufgabe (1) läßt sich ebenso lösen, nur wählen wir als Ausgangspunkte die darstellenden Punkte für $90^\circ - \mu$ und $90^\circ - \nu$ und rechnen für λ das Komplement des auf OZ abgelesenen Winkels.

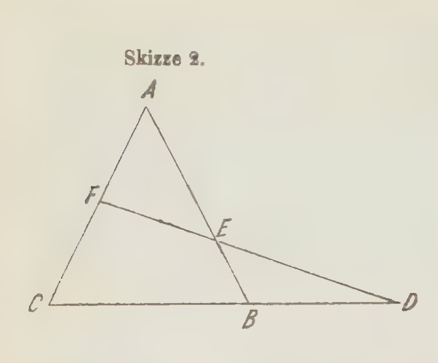
Fig. 1.



b) Die Gleichung $\sin\lambda = \operatorname{tg}\mu \cdot \operatorname{tg}\nu$.

Auch diese Aufgabe läßt sich durch die Koordinaten $x = \frac{l}{h - k \cdot \operatorname{tg}\mu}$ und $y = \frac{l}{h - k \cdot \operatorname{tg}\nu}$ zum Ausdruck bringen. Indessen sei hier ein anderer Weg vorgeschlagen, welcher sich nicht zusammenlaufender Achsen bedient. Eine die drei Achsen AB, AC und BC in den Punkten D, E und F schneidende Gerade (s. Skizze 2) erfüllt die Bedingung

$$\frac{EB}{EA} \cdot \frac{FA}{FC} \cdot \frac{DC}{DB} = 1,$$



Skizze 2.

also ist

$$\frac{DB}{DC} = \frac{EB}{EA} \cdot \frac{FA}{FC}.$$

Setzen wir

$$\frac{EB}{EA} = \varphi_1; \quad \frac{FA}{FC} = \varphi_2; \quad \frac{DB}{DC} = \varphi_3;$$

so ist

$$\varphi_1 \cdot \varphi_2 = \varphi_3; \; \varphi_3 = \sin \lambda,$$

variiert also zwischen 0 und 1, entsprechend einer Lage des Punktes D auf der Verlängerung von BC zwischen B und einem Punkt dieser Geraden im Unendlichen. Es empfiehlt sich daher, durch Multiplikation der Produktengleichung mit einem Faktor $h < 1$ zu bilden

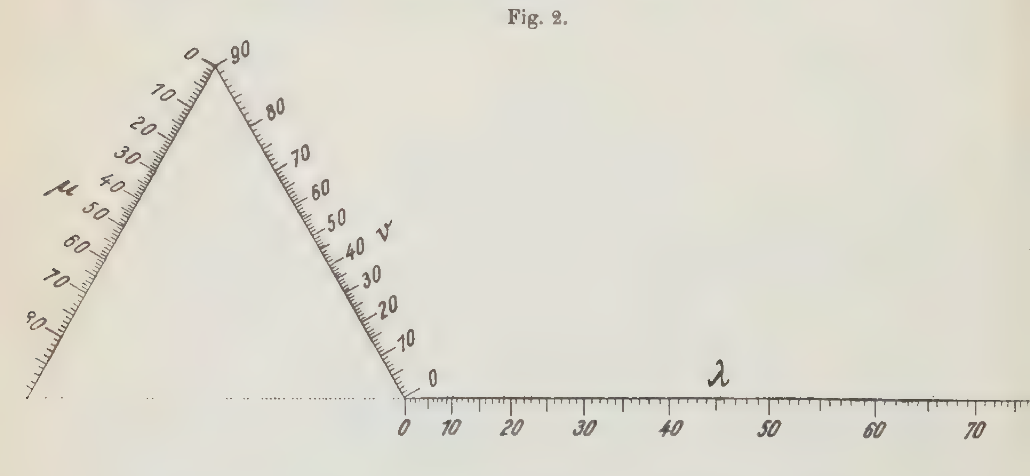
$$(h \cdot \varphi_1) \cdot (h \cdot \varphi_2) = h^2 \cdot \varphi_3,$$

worin

$$h\varphi_1 = \frac{EB}{EA}; \quad h\varphi_2 = \frac{FA}{FC}; \quad h^2\varphi_3 = \frac{DB}{DC}.$$

Auf diese Weise ist die Fig. 2 für $h = \frac{4}{5}$ berechnet und konstruiert. Der Gebrauch dieses Nomogramms ist völlig analog der Sinustafel Fig. 1.

Fig. 2.



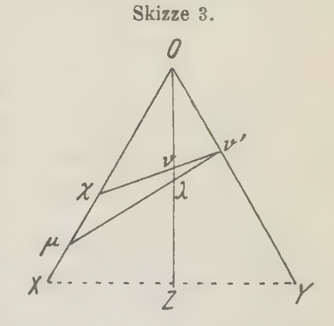
Auch mit seiner Hilfe lassen sich die Aufgaben (2) ohne weiteres lösen, wenn man die Komplementwinkel berücksichtigt.

II. Auflösung schiefwinkliger sphärischer Dreiecke.

a) Sinussatz und Gaußsche Gleichungen.

Stets lassen sich Gleichungen vom Typus $\sin\lambda = \frac{\sin\mu \cdot \sin\nu}{\sin\chi}$ auf die Form $\sin\lambda = \sin\mu \cdot \sin\nu'$ bringen, worin $\sin\nu' = \frac{\sin\nu}{\sin\chi}$ ist. Für die Bestimmung von ν' aus ν und χ genügt der Hinweis auf das Nomogramm Fig. 1, da alsdann nur der Wert für ν auf OZ, für χ auf OX einzustellen ist, um ν' auf OY zu erhalten. Verbindet man den darstellenden Punkt für ν' mit demjenigen von μ auf OX, so ist der Schnittpunkt der Verbindungsgeraden mit OZ der darstellende Punkt für λ (s. Skizze 3). Es kommt die ganze Operation also auf eine zweimalige Anwendung der Aufgabe (3) heraus.

Skizze 3.



Auf ganz analoge Weise lassen sich die Gaußschen Gleichungen durch zweimalige Anwendung der graphischen Lösung der Sinusaufgabe zur Bestimmung der Teile der sphärischen Dreiecke benutzen. Man wird lediglich die halben Summen der Winkel bzw. Seiten in den Gaußschen Ansätzen gesondert zu berechnen haben.

b) Napiersche Analogien.

Gleiches gilt von den Napierschen Formeln für halbe Winkel und Seiten, welche mit Hilfe der Fig. 2 graphisch sich ermitteln lassen.

c) Cosinussatz für die Winkel und Seiten[1]).

Bei der graphischen Lösung des Cosinussatzes ist zu berücksichtigen, daß hier Ausdrücke der Form

$$\cos\lambda = \cos\mu \cdot \cos\nu + \sin\mu \cdot \sin\nu \cdot \cos l$$

vorliegen. Wir wählen für die darstellenden Punkte von λ und l zwei parallele Geraden $\Lambda_1\Lambda_2$ und L_1L_2 im Abstande 2d, auf denen von den Punkten Λ_0 und L_0 aus nach oben bzw. nach unten (s. Skizze 4) die Werte von $\cos\lambda$ und $\cos l$ so abgetragen werden, daß für $\lambda = l = 90°$ die Verbindungslinie der darstellenden Punkte senkrecht zu den Achsen verläuft. Dann wählen wir als Koordinaten auf $\Lambda_1\Lambda_2$ und L_1L_2 die Werte $m = r \cdot \cos\lambda$, $n = -r \cdot \cos l$, worin r den gemeinsamen Modul bedeutet.

1) Cf. d'Ocagne, Bull. des sciences astronom. **11**, 1894, 5.

Die Koordinaten x und y eines Punktes in der Ebene zwischen der $\mathit{\Lambda}$- und L-Achse lassen sich auf die Winkel μ und ν beziehen durch die Formeln

$$x = d \cdot \frac{\sin\mu \cdot \sin\nu - 1}{\sin\mu \cdot \sin\nu + 1}; \quad y = r \cdot \frac{\cos\mu \cdot \cos\nu}{\sin\mu \cdot \sin\nu + 1}.$$

Elimination von ν ergibt:

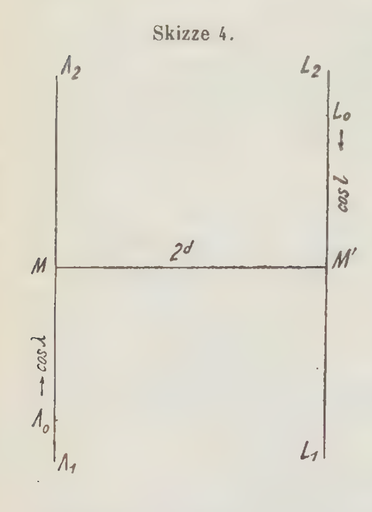
$$\frac{(d+x)^2}{\sin^2\mu} + 4\,\frac{d^2 y^2}{r^2 \cdot \cos^2\mu} = (d-x)^2;$$

entsprechend der von μ:

$$\frac{(d+x)^2}{\sin^2\nu} + 4\,\frac{d^2 y^2}{r^2 \cdot \cos^2\nu} = (d-x)^2.$$

Daraus geht hervor, daß die Kurven, welche die darstellenden Punkte für μ und ν enthalten, Ellipsen sind. Zur Konstruktion des Ellipsennetzes für μ und ν seien zunächst deren Schnittpunkte auf der Mittellinie MM' (Skizze 4) bestimmt; diese haben die Koordinaten $x = -d \cdot \frac{1 - \sin\mu}{1 + \sin\mu}$ und $y = 0$, lassen sich also unschwer als Schnittpunkte von MM' mit denjenigen Geraden bestimmen, welche jeweils den darstellenden Punkt auf $\mathit{\Lambda}_1\mathit{\Lambda}_2$ für $\cos(90^\circ + \mu) = -\sin\mu$ (d. h. mit $x = -d$; $y = r \cdot \cos(90^\circ + \mu)$) mit demjenigen Punkte verbinden, der auf der L_1L_2-Achse den Winkel 180° darstellt (mit $x = +d$; $y = -l$). In den Schnittpunkten der μ-Ellipsen mit MM' verlaufen die Tangenten an diese parallel zu den Achsen $\mathit{\Lambda}_1\mathit{\Lambda}_2$ und L_1L_2. Vom Punkte M' aus lassen sich sogleich zwei weitere Tangenten an die Ellipsen ziehen, nämlich die Verbindungsgeraden von M' mit den darstellenden Punkten für μ und $180^\circ - \mu$ auf $\mathit{\Lambda}_1\mathit{\Lambda}_2$ (Beweis durch Bestimmung der Tangentengleichungen). Wir haben auf diese Weise zur Bestimmung der Ellipsen selbst nur noch die (überbestimmte) Aufgabe zu lösen, eine solche jeweils aus drei Tangenten in drei gegebenen Punkten zu konstruieren, was mit Hilfe des Satzes von **Brianchon** sich leicht bewerkstelligen läßt.

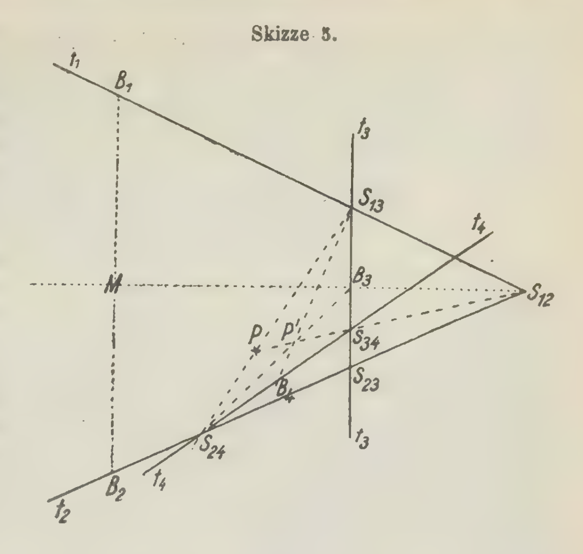
Skizze 4.



Man wählt in bezug auf die drei Tangenten t_1, t_2, t_3 (s. Skizze 5) mit den Berührungspunkten B_1, B_2, B_3 und den Schnittpunkten S_{12}, S_{13}, S_{23} einen beliebigen Punkt P als **Brianchon**schen Punkt, verbindet diesen mit S_{13} und S_{12}, wodurch die Schnittpunkte S_{34} und S_{24} bestimmt werden, deren Verbindungsgerade eine vierte Tan-

gente t_4 der gesuchten Ellipse darstellt. Durch fortschreitende Konstruktion einer größeren Anzahl umhüllender Tangenten läßt sich ohne weiteres die Ellipse entwerfen, doch empfiehlt es sich zeichnerisch, die Berührungspunkte der Tangenten selbst aufzusuchen und so punktweise die Konstruktion der Kurve, besonders in ihren stärker gekrümmten Teilen vorzunehmen. Dies erfolgt am einfachsten, wenn wir den Schnittpunkt P' der Geraden $S_{12}S_{34}$ und $S_{24}B_3$ mit S_{13} verbinden. Die Gerade $P'S_{13}$ schneidet t_4 im gesuchten Berührungspunkte B_4.

Skizze 5.



Die Ellipsen sind für μ und ν durchaus identisch (Fig. 3); die Symmetrie der Gleichungen und der Zeichnung erleichtert ihre Konstruktion sehr wesentlich. Ist μ und $\nu \gtreqless 90^\circ$, so findet man den Schnittpunkt der entsprechenden Ellipsen (den »Treffpunkt«) in dem Gebiete unterhalb MM', in anderen Fällen, wenn z. B. $\mu > 90^\circ$, $\nu < 90^\circ$ ist, sucht man den Schnittpunkt im oberen Teile des Ellipsennetzes. Ist $\mu = \nu$ oder $\mu + \nu = 180^\circ$, so fallen die Ellipsen für beide Winkel auf ihrer ganzen Länge zusammen; im ersteren Falle findet man indessen den Treffpunkt als Berührungspunkt der Ellipse an der Geraden $\Lambda_0 L_0$, im anderen auf $\Lambda_0' L_0'$, welche beide infolgedessen auch eine Gradteilung erhalten (Konstruktion der Berührungspunkte erfolgt bereits nach den oben gegebenen Gesichtspunkten bei Konstruktion der Ellipsen selbst).

Zur graphischen Lösung der Aufgaben des Cosinussatzes ist lediglich der Treffpunkt der Ellipsen für μ und ν mit den darstellenden Punkten für l zu verbinden, um auf der Λ-Achse sofort λ abzulesen, umgekehrt wird l auf $L_1 L_2$ zu finden sein.

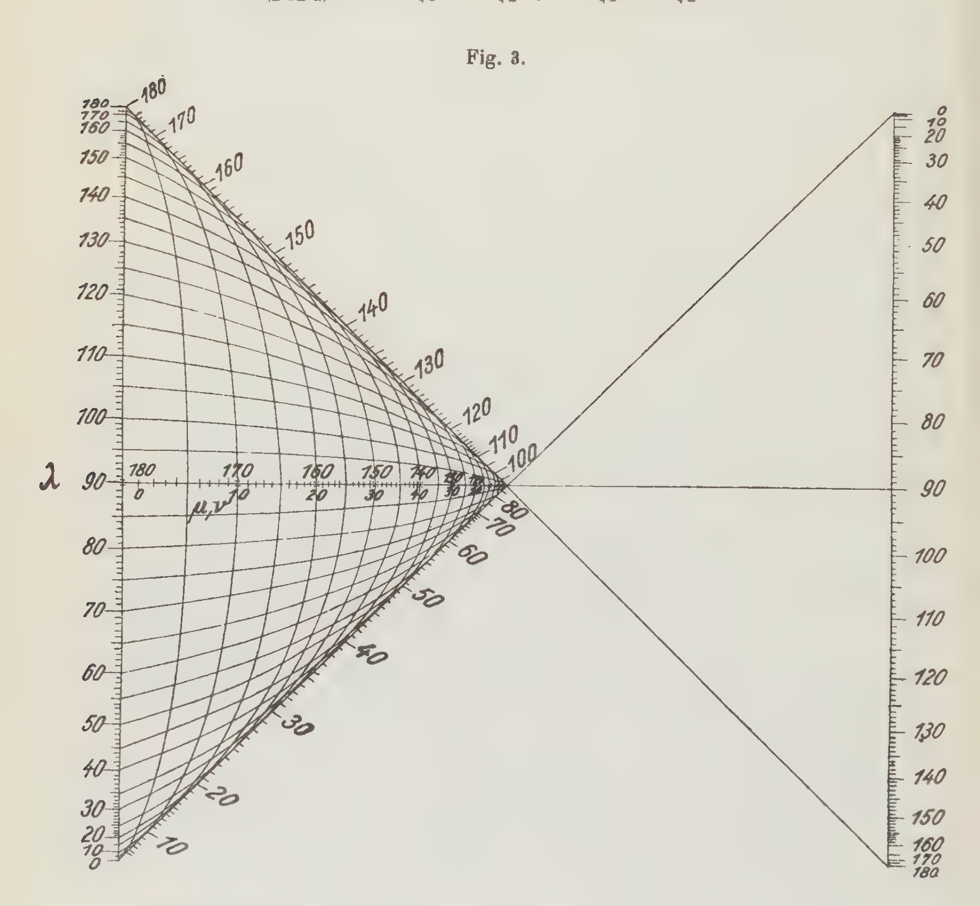
d) Berechnung des Winkelabstandes zweier in Polarkoordinaten gegebenen Punkte.

Seit Einführung des zweikreisigen Goniometers haben die tabellarischen Zusammenstellungen der Polarkoordinaten der kristallographisch gemessenen Flächenlagen sich eingebürgert; es wird infolgedessen besonders in der Unterrichtspraxis oft als Mangel empfunden, daß die Winkelentfernungen zweier in den Polarkoordinaten ϱ und φ gegebenen Punkte der Kugelprojektion nicht ohne Weiteres genannt werden können, sondern nach

dem Cosinussatz erst berechnet werden müssen. Es sei deshalb an dieser Stelle ein einfaches Netz angegeben, welches Collignon[1]) bereits für astronomische Zwecke benützt hat. Es ist für zwei Punkte p_1, p_2 mit den Polarkoordinaten ϱ_1, ϱ_2, φ_1, φ_2, $\varphi_1 - \varphi_2 = \delta$:

$$\cos(p_1 p_2) = \cos\varrho_1 \cdot \cos\varrho_2 + \sin\varrho_1 \cdot \sin\varrho_2 \cdot \cos\delta.$$

Fig. 3.



Berücksichtigen wir, daß

$$2\cos\varphi_1 \cdot \cos\varphi_2 = \cos(\varrho_1 + \varrho_2) + \cos(\varrho_1 - \varrho_2),$$
$$2\sin\varrho_1 \cdot \sin\varrho_2 = \cos(\varrho_1 + \varrho_2) - \cos(\varrho_1 - \varrho_2)$$

ist, so folgt

$$2\cos(p_1 p_2) = \cos(\varrho_1 + \varrho_2) \cdot (1 + \cos\delta) + \cos(\varrho_1 - \varrho_2) \cdot (1 - \cos\delta).$$

---

1) Journ. de l'École Polytechn. (2) 1898, 123. S. a. M. d'Ocagne, Les calculs usuels des abaques. Paris 1891, 34 ff.

Wir wählen für die Maßstäbe aller dreier Winkelwerte denselben Modul r und erhalten als Gleichung des zu konstruierenden Systems für

$$m = r \cdot \cos(\varrho_1 + \varrho_2); \quad n = r \cdot \cos(\varrho_1 - \varrho_2):$$
$$m(1 + \cos\delta) + n(1 - \cos\delta) - 2 \cdot \cos(p_1 p_2) = 0.$$

Als Koordinaten des zu konstruierenden Netzes gelten

$$x = r \cdot \cos\delta; \quad y = r \cdot \cos(p_1 p_2).$$

Fig. 4.

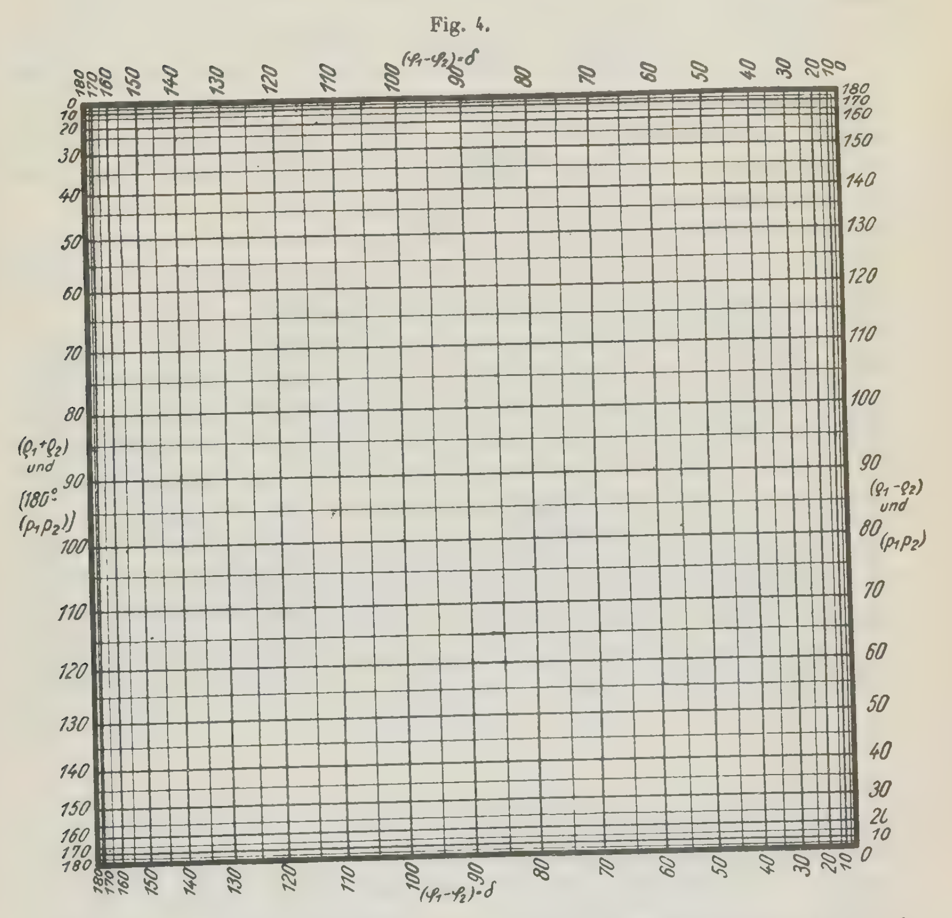


Fig. 4 zeigt dieses Netz für $r = 10$ cm. Es läßt sich einfach mit Hilfe der Sinusskala konstruieren, wie sie auf jedem Rechenschieber zu finden ist. Die Genauigkeit bis auf einige Minuten läßt sich leicht erreichen, wenn man einen größeren Maßstab anwendet. Nur für Skalenwerte in der Nähe von 0° und 180° ist die Genauigkeit naturgemäß wesentlich geringer.

Zum Gebrauch des Nomogrammes braucht man nur die darstellenden Punkte für $\varrho_1 + \varrho_2$ und $\varrho_1 - \varrho_2$ miteinander zu verbinden und auf der

Verbindungsgeraden zur Ermittelung von $(p_1 p_2)$ denjenigen Punkt aufzusuchen, in dem die Vertikale für ∂ sie schneidet. Der darstellende Punkt für $(p_1 p_2)$ liegt auf der Horizontalen durch deren Schnittpunkt auf der Skala für $\varrho_1 - \varrho_2$, sein Supplement auf derjenigen für $\varrho_1 + \varrho_2$. Zur Bestimmung von ∂ betritt man den umgekehrten Weg, indem man den Schnittpunkt der Verbindungsgeraden von $\varrho_1 + \varrho_2$ und $\varrho_1 - \varrho_2$ mit der Horizontalen für $(p_1 p_2)$ aufsucht und von ihm vertikal bis zur Skala für ∂ fortschreitet.

Für den Fall, daß negative Werte der Differenzen $(\varrho_1 - \varrho_2)$ einzusetzen sind, ziehe man dieselben von 180° ab und trägt die nun erhaltene Differenz für $(\varrho_1 - \varrho_2)$ ein; die Ablesung von $(p_1 p_2)$ erfolgt in diesem Falle alsdann auf der Skala für $(\varrho_1 + \varrho_2)$. Für negative Werte von ∂ gilt $\cos \partial = \cos(-\partial)$, so daß die Ablesung von ∂ auf der unteren Skala ohne Berücksichtigung des Vorzeichens erfolgen kann.

Die gleiche Tafel läßt sich übrigens ganz allgemein zur Lösung der Aufgabe des Cosinussatzes verwerten, so daß man praktisch auch das dort gegebene kompliziertere Nomogramm entbehren kann. —

Mit den im vorstehenden gegebenen Nomogrammen ist es in der Tat ein leichtes, jede kristallographische Aufgabe unter Benutzung sphärisch-trigonometrischer Ansätze schnell zu lösen. Dies hat besonders in der Unterrichtspraxis Vorteile gegenüber der zeitraubenden rechnerischen Methode, sofern man nicht eben höhere Genauigkeit erlangen will. Es ist auch unschwer möglich, kompliziertere Aufgaben zu behandeln, wie etwa die Bestimmung der Polarkoordinaten des Poles zu einem gegebenen Zonenkreise, indem die dafür geltenden Formeln[1]) sich stets auf eine Form bringen lassen, die einem der hier behandelten Nomogramme entsprechen. —

---

1) Siehe z. B. H. E. Boeke, Die Anwendung der stereographischen Projektion, Berlin 1911, S. 42 ff.

XXXI. Die Debye-Scherrer-Methode zur Untersuchung von Kristallstrukturen.

Von

O. Pauli in Frankfurt a. M.

(Mit 11 Figuren im Text und einer Tafel.)

Die Entdeckung Laues, daß Röntgenlicht durch Kristallgitter gebeugt wird und auf einer photographischen Platte ein Muster von Flecken ergibt, aus dem man die Symmetrie der Kristalle erkennen, den Gittertyp bestimmen und die Gitterkonstante berechnen kann, eröffnete dem Kristallographen ein neues, weites Forschungsfeld und führte bereits zu einer Reihe schöner Resultate.

Das Laue-Verfahren wurde durch die Braggs wesentlich vereinfacht und für die Bestimmung von Kristallstrukturen brauchbar gemacht. Die Braggs wiesen nach, daß man den Laue-Effekt entstanden denken kann durch Reflexion monochromatischer Röntgenstrahlen an den Gitterebenen der Kristalle. Sie benutzten für ihre Versuche monochromatisches Röntgenlicht und zeigten, daß dieses nur dann an einer orientiert aufgestellten Kristallfläche zur Reflektion gelangen kann, wenn

$$n \cdot \lambda = 2d \cdot \cos \varphi$$

ist. Hierin bedeutet n die Ordnungszahl der Reflexion, λ die Wellenlänge des Röntgenlichts, d den Abstand zwischen zwei benachbarten Gitterebenen und φ den optischen Reflexionswinkel. Diese Methode setzt also ebenfalls orientierte Kristallflächen voraus.

Eine weitere Vereinfachung der Laue-Methode bedeutet das Verfahren von Debye-Scherrer. Es setzt weder orientierte Kristallflächen noch die Kenntnis des Kristallsystems der zu untersuchenden Substanz voraus. Es benutzt wirr durcheinander liegendes Kristallpulver und bringt an diesem monochromatische Röntgenstrahlen zur Reflexion. Es kommen bei ihm gleichzeitig alle Gitterebenen des Kristalls, die merklich reflektieren, zur

Geltung. Das Kristallpulver wird in einem Papierröhrchen in die Achse eines Filmzylinders gebracht und dann mit einem schmalen Bündel parallelen, monochromatischen Röntgenlichtes durchstrahlt. Die reflektierten Strahlen bilden einen Kreiskegelmantel und erzeugen auf dem Film Linien, aus deren Lage zueinander oder zum Durchstichspunkt des Primärstrahls die Reflexionswinkel berechnet werden können.

Die übrigen für die Erforschung von Kristallstrukturen benutzten Verfahren schließen sich mehr oder weniger an diese drei Verfahren an. Es ist wohl augenscheinlich, daß das Debye-Scherrer-Verfahren große Vorteile gegenüber den Methoden von Laue und der Braggs bietet. Diese Vorteile liegen vor allem darin, daß durch die Benutzung von Kristallpulver die Orientierung der zu untersuchenden Substanz wegfällt und daß alle merklich reflektierenden Gitterebenen des Kristalls auf dem Film Interferenzlinien erzeugen. Ein einziger guter Film genügt also zur Auswertung. Da Kristallpulver benutzt wird, kann man nach dieser Methode auch die sogenannten amorphen Substanzen untersuchen. Diese Vorzüge sind es wohl gewesen, welche das Interesse der Fachgenossen dieser Methode in letzter Zeit vor allen zugelenkt haben.

I. Die Apparatur.

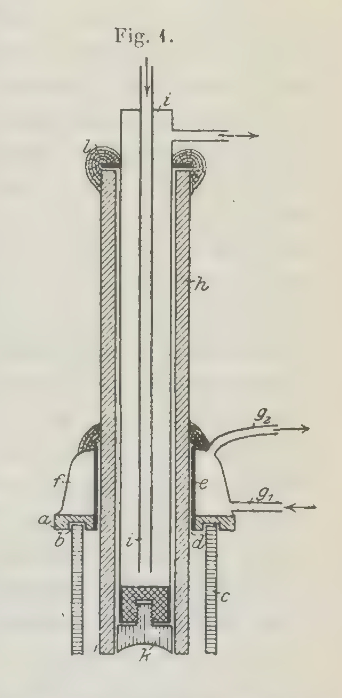
1. a) Die Röhre für monochromatisches Röntgenlicht.

Die Typen von Röntgenröhren, die zur Herstellung von Debye-Scherrer-Photogrammen vorwiegend benutzt werden, sind von Rausch von Traubenberg und von M. Siegbahn konstruiert. Da die letztere große Vorteile hinsichtlich der Intensität der Strahlung und der Auswechselung des Antikathodenmaterials bietet, soll hier nur auf diese eingegangen werden. Die vom Verfasser benutzte Röhre ist in Form und Größe der von Hadding[1]) beschriebenen nachgebildet. Der Metallgußkörper ist bei ihr durch zwei Metalldruckkörper ersetzt, die so ineinandergepaßt sind, daß zwischen ihnen noch ein Raum für das Kühlwasser bleibt. Das Palladiumröhrchen befindet sich nicht direkt an der Röhre, sondern ist an dem Verbindungsrohr zwischen Röhre und Luftpumpe angebracht. Als Isolator für die Kathode wurde zunächst der Isolator Nr. 0,8797 der Berliner Porzellanmanufaktur benutzt, der von Hadding[1]) angegeben ist. Der Isolator erfüllt seinen Zweck vorzüglich. Die Kathode darf nur nicht zu stramm in ihn eingepaßt werden, da er sonst bei dem großen Wärmeausdehnungsvermögen des Aluminiums zersprengt werden kann. Zum Aufkitten dieses Isolators auf den Metallkörper der Röhre wurde Akkumula-

1) A. Hadding, Eine neue Röntgenröhre für Debyesche Aufnahmen. Zeitschr. f. Phys. 1920, 3. Bd., 5. Heft.

torenkitt benutzt. Da diese Isolatoren nur auf Bestellung angefertigt und auch nur in größerer Anzahl geliefert werden, wurde später als vollwertiger Ersatz ein Röhrenkopf benutzt, wie ihn Fig. 1 im Durchschnitt wiedergibt. *a* ist ein Messingkreisring von 10 mm Dicke und von einem Durchmesser, der um 10—20 mm größer ist als der des Metallkörpers *c* an der Aufkittstelle. Der Ring besitzt bei *b* eine ringförmige Vertiefung, in welche der Metallkörper *c* der Röhre paßt. In die mittlere Durchbohrung *dd* der Kreisscheibe ist ein 50 mm langes Messingrohr *e* eingelötet. An diesem und an der Kreisscheibe *a* ist ein Kühlmantel *f* mit den Ansatzröhren g_1 und g_2 befestigt. Durch das Rohr *e* paßt das Isolierrohr *h*. Zur Isolation verwende man ein Porzellanrohr, welches in den Fabriken vorrätig ist. Es soll etwa 300 mm lang sein, eine Wandstärke von 10 mm und einen inneren Durchmesser von 35—40 mm besitzen. Die Verwendung von zwei ineinanderpassenden Glasrohren zur Isolation ist weniger empfehlenswert, da sie leichter beim Erhitzen zerspringen und viel schlechter isolieren als Porzellan. In das Isolierrohr wird das Kühlrohr *i* mit der Aluminiumkathode *k* hineingeschoben und am Isolierrohr bei *l* mit weißem Siegellack (oder Akkumulatorenkitt) so festgekittet, daß der Rand der Kathode mit dem Ende des Isolierrohrs zusammenfällt. Kathode und Kühlrohr müssen bequem in das Isolierrohr passen, damit letzteres nicht bei Erwärmung der Kathode durch die Metallteile zersprengt wird. Das Isolierrohr wird dann mit der Kathode durch das Rohr *e* geschoben und an diesem und dem Kühlmantel *f* mit weißem Siegellack (oder Akkumulatorenkitt) festgekittet. Die Entfernung zwischen Kathode und Antikathode ist bei den Siegbahnröhren etwa gleich dem vierfachen Betrage des Krümmungsradius der Kathode. In die Einsenkung *b* des nun fertigen Röhrenkopfes wird der Metallkörper *c* geschoben und beide Teile mit Pizein aneinander luftdicht befestigt.

Fig. 1.



Die drei Fenster an der Antikathodenröhre wurden mit Aluminiumfolie von $\frac{1}{20}$ mm Dicke überdeckt und mit Pizein angekittet. Nach längerer Benutzung der Röhre wechsle man die Aluminiumfolie aus, damit sie nicht allzu dick mit zerstäubtem Antikathodenmetall überzogen wird.

Zum Evakuieren der Röhre wurde eine Gaede-Quecksilbertrommelpumpe benutzt, deren Vorvakuum vermittelst einer Wasserstrahlluftpumpe

hergestellt wurde. Diese Luftpumpenkombination arbeitet sehr gleichmäßig, läßt sich schnell regulieren und ist bequem in der Handhabung. Sie besitzt nur den einen Nachteil, daß sie die in der Metallröhre stets reichlich enthaltene Feuchtigkeit sehr langsam entfernt. Zwischen Röhre und Pumpe wurde ein Glasrohr beiderseits vermittels Schliffe eingepaßt. Es ist zweckmäßig, in dessen Mitte eine Glasfederung einzuschmelzen, welche das Einsetzen der Schliffe erleichtert. Ferner ist es vorteilhaft, zwischen Glasfeder und Pumpe an dem Verbindungsrohr einen Abstellhahn anzubringen, einerseits um das Eindringen von Quecksilberdampf in die Röhre zu verhüten, wenn diese nicht benutzt oder wenn nicht gepumpt wird, andererseits stellte es sich heraus, daß die Röhre, wenn sie konstant geworden ist, viel ruhiger arbeitet, wenn der Weg zur Pumpe versperrt ist. Um zu verhüten, daß die Röhre zu hart wird, wurde zwischen Röhre und Feder ein Schliff angeschmolzen, an welchem sich ein Palladiumröhrchen (sogenannte Osmo-Regenerierung) befand. Zwischen Feder und Röhre, möglichst in der Nähe der letzteren, wurde noch ein zweiter Schliff an dem Verbindungsrohr angesetzt und an diesen ein Glaskolben mit mehreren Litern Inhalt angebracht, in welchem sich etwas Phosphorpentoxyd befand. Dieser Kolben verkleinert durch sein Volum die Wirkung der Druckschwankungen in der Röhre, die öfters durch Gasabgabe aus dem Metallkörper entstehen. Das Phosphorpentoxyd im Kolben nimmt die etwa in der Röhre enthaltene Feuchtigkeit auf und beseitigt dadurch teilweise den Mangel der Gaede-Quecksilbertrommelpumpe, die ja Feuchtigkeit nur sehr langsam abpumpt. Die Röhre ist etwa nach halbstündigem Pumpen gebrauchsfertig. Nach viertelstündigem Pumpen wurde gewöhnlich schon Strom durch die Röhre geschickt. Die dadurch erhitzten Metallteile gaben dann schneller Luft und Feuchtigkeit ab. Während des Betriebes wurde die Konstanz der Röhre durch einen Zinksulfidschirm geprüft, welcher sich in einer Messingfassung befand, mit Bleiglas überdeckt war und an der Antikathodenröhre vor dem Aluminiumfenster angeschraubt wurde.

1. b) Die Stromquelle.

Als primärer Strom wurden 240 Volt Wechselstrom der städtischen Leitung benutzt. Dieser wurde durch eine Transformatoranlage von Siemens & Halske, wie sie vielfach von Ärzten benutzt wird, herauftransformiert und durch einen Nadelschalter gleichgerichtet. Die Röhre wurde durchschnittlich bei 40—50000 Volt mit 10—15 Milliampère belastet. Die Stromstärke wurde durch ein Milliampèremeter, die Spannung durch eine Parallelkugelfunkenstrecke von 25 mm Kugeldurchmesser gemessen. Das Optimum der Belastung kann man auf folgendem Wege finden: Man befestigt an dem einen Fenster der Antikathodenröhre den Zinksulfidschirm und an dem

zweiten eine enge Spaltblende. Vor letztere stellt man einen Steinsalzwürfel unter dem Glanzwinkel auf und beobachtet die reflektierte Strahlung auf einem Fluoreszenzschirm. Man verändert nun die Belastung und die Höhe des Vakuums solange, bis die Kupfer-α- und β-Linien auf dem Fluoreszenzschirm mit maximaler Intensität erscheinen und prüft am Zinksulfidschirm, ob bei dieser Belastung die Röhre ruhig arbeitet. Erhitzt sich auch bei längerem Betriebe der Röhre bei dieser Belastung der Antikathodenmantel nicht, so hält man am primären und sekundären Stromkreise die Belastung konstant und reguliert nun nur noch die Entladungsbedingungen durch Evakuieren resp. durch Erhitzen des Palladiumröhrchens.

1. c) Die Kühlung der Röhre.

Bei Benutzung des Isolators Nr. 0,8797 sind die Antikathode, der Röhrenmantel und die Kathode zu kühlen, bei Benutzung des vorher beschriebenen Röhrenkopfes auch noch dieser. Antikathodenkühlung, Kühlung des Röhrenmantels und die des Röhrenkopfes wurden hintereinander geschaltet und mit der Wasserleitung verbunden. Da Antikathode, Röhrenkörper und Röhrenkopf sehr stark gekühlt werden müssen, empfiehlt es sich, sie durch Druckschlauch zu verbinden. Die Wasserkühlung der Kathode, für welche ein langsamer Wasserstrom genügt, wurde, um Kurzschluß zu vermeiden, aus einem isoliert aufgehängten Auslaufgefäß gespeist. Auch der Ablauf des Kathodenkühlwassers war unabhängig von der anderen Kühlung. Bei guter Kühlung kann die Röhre über 2 Stunden ohne Unterbrechung benutzt werden.

2. Die Kamera.

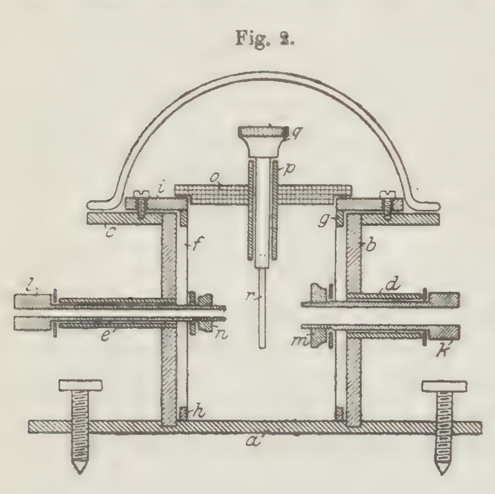
Die Kameras, die zur Herstellung von Debye-Scherrer-Photogrammen benutzt werden, müssen folgende Bedingungen erfüllen: Sie müssen lichtdicht abschließen, sie müssen den Film stets und überall in konstanter Entfernung von der Zylinderachse enthalten, sie müssen eine genaue Zentrierung des Pulverstäbchens, wenn möglich auch bei Tageslicht, zulassen, und sie dürfen endlich auch bei längerer Belichtung keine Reflexionserscheinungen auf dem Film hervorbringen. Gleichzeitig sollen sie bequem in der Handhabung sein und möglichst nahe an die Fenster der Röntgenröhre herangebracht werden können, damit die Strahlung durch die Blende nicht zu stark geschwächt wird. Da man ein Strahlenbündel mit endlicher Öffnung benutzt, nimmt die Intensität der Strahlung angenähert quadratisch mit der Entfernung von der Röhre ab.

2. a) Kamera I.

Die meisten der eben genannten Bedingungen erfüllt eine Kamera, welche nach Angabe der Herren Debye und Scherrer für die Aufnahmen hergestellt

wurde (Fig. 2). Auf einem Metalltisch *a* mit drei Stellschrauben ist ein 70 mm hoher Messingzylinder *b* so befestigt, daß die Zylinderachse senkrecht zum Tisch steht. Der innere Radius des Zylinders beträgt 29 mm. Das obere Ende des Zylinders schließt mit einem oben plangeschliffenen Metallring *c* von 30 mm Breite ab, der am Zylinder angelötet ist. In mittlerer Höhe des Zylinders *b* sind diametral zwei Ansatzröhren *d* und *e* befestigt, *d* von einem inneren Durchmesser von 8 mm, *e* von einem inneren Durchmesser von 6 mm. In den Zylinder *b* paßt ein zweiter Zylinder *f*. Dieser besteht aus zwei Lagen von schwarzem Papier, ist ebenfalls 70 mm hoch und hat einen äußeren Durchmesser von 50 mm.

Fig. 2.



An *f* ist oben und unten je ein Metallring *g* und *h* von 4 mm Höhe und 2 mm Breite außen angeklebt. An *g* ist oben ein Metallring *i* von 10 mm Breite angelötet. Der Papierzylinder *f* mit seiner Metallfassung *g* und *h* kann in den Zylinder *b* hineingeschoben werden. Zur Dichtung legt man auf den Boden des Zylinders *b* eine Kreisscheibe aus Samt und zwischen die Ringe *c* und *i* einen Ring von schwarzem Papier. Die beiden oberen Ringe *c* und *i* können durch Schrauben fest aneinandergeschraubt werden. Der Pappzylinder *f* besitzt Durchbohrungen in gleicher Höhe und in gleichem Ausmaß wie der Zylinder *b*, so daß man durch die Ansatzröhren *d* und *e* und durch die Durchbohrung des Papierzylinders Messingröhren bei *d* von 8 mm äußerem und 6 mm innerem Durchmesser und bei *e* von 6 mm äußerem und 4 mm innerem Durchmesser hindurchschieben kann. Diese Röhren haben an ihrem einen Ende Anschläge *k* und *l* und an den anderen Gewinde mit Schraubenmuttern *m* und *n*. Zur Dichtung legt man zwischen die Muttern bei *m* und *n* und den Papierzylinder *f* Gummiringe. Auf den oberen, am Pappzylinder befestigten Metallringen *g* und *i* wird eine Kreisscheibe *o* aus Messing versenkt aufgesetzt, durch deren Mitte eine Messingröhre *p* geht, die als Führung für eine Achse *q* dient, die mit der Zylinderachse zusammenfällt. An dieser wird das Pulverstäbchen *r* befestigt.

2. b) Kamera II.

Die andere zur Herstellung von Debye-Scherrer-Photogrammen vom Verfasser benutzte Kamera ist einfacher in der Handhabung und

kleiner im Volum als Kamera I. Sie gewährt außerdem den Vorteil, daß das Stäbchen noch genauer zentrisch zum Film liegt, als dies bei Kamera I der Fall ist. Auch liegt hier der Film genau kreisförmig um das Stäbchen. Der Fuß *a* mit den Stellschrauben ist an dieser Kamera fortgelassen (Fig. 3a). Der äußere Messingzylinder *b* ist unten durch eine Messingplatte *s* abgeschlossen und hat oben einen Metallring *c* von 10 mm Breite. Der innere Zylinder f_1 besteht aus einem Messingrohr von 50 mm äußerem Durchmesser. Die Dichtung am oberen (*g* und *i*) und unteren Ende (*h*) ist genau so wie bei Kamera I, ebenso die Durchbohrung. Die Ansatzröhren *d* und *e* und die Durchführungsröhren mit den Anschlägen *k* und *l* und mit den Muttern *m* und *n* der Kamera I (vgl. Fig. 2) sind hier durch zwei Ansatzröhren *t* und *u* von 6 mm resp. 4 mm innerem Durchmesser ersetzt (Fig. 3a), welche man durch die Durchlochung des äußeren Zylinders *b* in die des inneren Mantels f_1 hineinschrauben kann. Hier legt man zur Abdichtung nur Gummiringe zwischen die Anschläge der Ansatzröhren *t* und *u* und den äußeren Zylinder *b*. Aus dem inneren Messingzylinder f_1 sind Messingstreifen von 40 mm Höhe symmetrisch zu den Durchbohrungen ausgesägt, so daß der obere Teil des Zylinders mit dem unteren nur durch zwei Blechstreifen von 20 mm Breite an der breiteren Durchführung *t* und von 10 mm Breite an der engeren Durchführung *u* in Verbindung steht. Die Blechstreifen überzieht man innen mit Blei, da dieses die Röntgenstrahlen außerordentlich wenig reflektiert. Der innere Zylinder f_1 wird dann innen mit schwarzem Papier beklebt. Fig. 3b gibt einen Querschnitt der Kamera in der Höhe der Mitte der Durchführungsröhren *t* und *u* wieder. *b* ist der äußere Zy-

Fig. 3a.

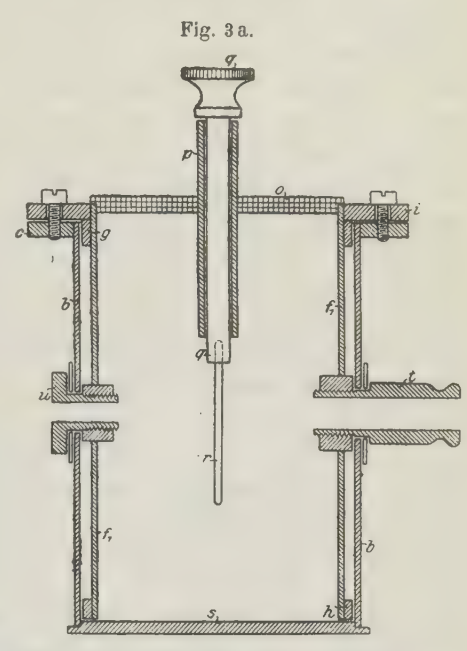
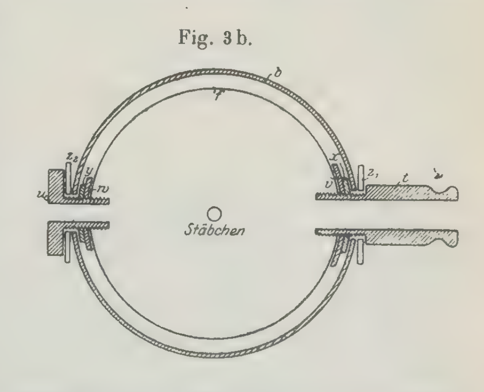


Fig. 3b.

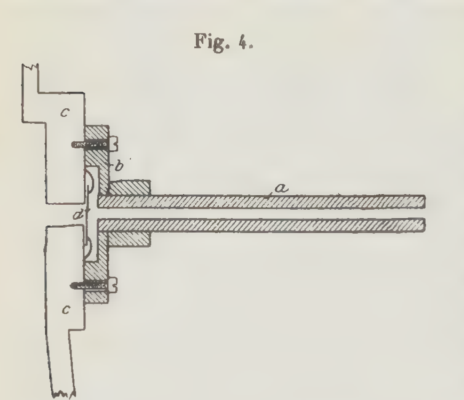


linder, v und w sind die Streifen des inneren Zylinders f_1, an welchem die Muttern x und y festgelötet sind, in die man die Ansatzröhren t und u hineinschrauben kann. z^1 und z^2 sind die Gummiringe zum Abdichten, und f ist der innen am Messingzylinder f_1 festgeklebte Papierzylinder. Die übrigen Teile sind genau so gebaut wie die der Kamera I. Durch das geringe Volum der Kamera II ist es möglich, nahe an die Antikathode der Röhre heranzukommen und gleichzeitig drei Kameras an der Antikathodenröhre anzubringen. Mit beiden Typen von Kameras wurden Blindversuche angestellt. Diese ergaben bei 2—3 stündiger Belichtung unmerkliche Reflexe. Bei längerer Belichtung treten sie stärker auf. Sie sind etwas breiter als die von dem Kristallpulver herrührenden, unterscheiden sich aber von diesen in der Form nicht. Sie treten nur in der Nähe der Austrittsstelle des Primärstrahls auf und sind bei 6 stündiger Belichtung etwa so intensiv wie die durch die Reflexion der Kupfer-β-Strahlung am Kristallpulver erzeugten Linien. Sie dürfen natürlich bei der Auswertung des Films nicht mit benutzt werden.

2. c) Die Blende.

Um die Röntgenstrahlen auf ein möglichst dünnes Bündel paralleler Strahlen einzuengen, wurde ein Messingröhrchen a (Fig. 4) von 6 mm äußerem Durchmesser, welches mit Blei ausgegossen und dann zentrisch zur Röhre durchbohrt wurde, benutzt. Nach der Röntgenröhre c hin endigt das Röhrchen in einer Messingplatte b, durch welche es senkrecht hindurchführt und an welchem es festgelötet ist. Diese Messingplatte kann an der Antikathodenröhre c so aufgeschraubt werden, daß die Durchbohrung der Blende senkrecht vor dem Aluminiumfenster d steht. Das Rohr a ist bei der Kamera I 70 mm, bei der Kamera II 50 mm lang. Es kann durch das weitere Ansatzrohr (h in Fig. 2, t in Fig. 3a und 3b) der Kamera hindurchgeschoben werden. Bei den Versuchen soll das Ende des Blendenrohres a etwa 4 mm von der Achse der Kamera entfernt sein.

Fig. 4.



Soll eine Aufnahme mit möglichst langwelliger Strahlung gemacht werden, so ist es von großem Vorteil, die Kamera zu evakuieren. Zu diesem Zweck ist Kamera I eingerichtet. Als inneren Zylinder benutzt man dann den der Kamera II ohne Papierbeklebung. Die Ansatzröhre und die Blende werden bei k luftdicht verkittet und über die Schliffläche bei c

(Fig. 2) eine Halbkugel von Messing, die unten plangeschliffen ist, aufgesetzt. Das Aluminiumfenster an der Antikathodenröhre wird entfernt und nach den Untersuchungen im Lunder Phys. Inst. durch eine mit Erythrosin gefärbten Goldschlägerhaut ersetzt. Die Blende wird mit der Kamera angeschraubt und *b* mit *c* (Fig. 4) verkittet. Die Kamera wird dann durch das Ansatzrohr *l* evakuiert.

2. d) Das Einlegen der Films.

Für die Aufnahmen wurden Agfa-Rollfilme 6×9 cm benutzt. Sie legen sich sehr gut an die äußere Wand des inneren Zylinders der Kamera an. Zum Zurechtschneiden und Durchbohren der Filme benutzt man am besten eine Schablone, welche aus zwei Pappstreifen von 60×155 mm besteht, die auf einer Längsseite durch einen aufgeklebten Leinwandstreifen zusammengehalten werden und in ihrer Mitte eine Durchbohrung von 8 mm Durchmesser und in der Mitte der Schmalseiten Einschnitte haben. Der Film wird zwischen die Pappstücke gelegt, in der Länge der Schablone abgeschnitten und mit einem passenden Korkbohrer an den durch die Schablone angegebenen Stellen durchbohrt. Der zurechtgeschnittene Film wird dann mit der Schichtseite nach innen so auf den äußeren Mantel des inneren Zylinders (f in Fig. 2 und f_1 in Fig. 3a) gelegt, daß die Durchbohrung des Films über die engere Durchführung des Zylinders, der Austrittsstelle des Primärstrahls, paßt. Über den Film wird dann ein Papierstreifen von 60 mm Breite gewickelt, der an den Durchführungsstellen der Zylinder der Kamera Löcher besitzt. Film und Papierstreifen werden durch Gummibänder an den inneren Zylinder fest angedrückt. Nun wird der innere Zylinder so in den äußeren geschoben, daß die sich entsprechenden Durchbohrungen beider Zylinder übereinanderfallen. Dann werden die Durchführungsrohre an die Zylinder festgeschraubt und die Schraube bei *i* (Fig. 2 und 3a) angezogen. Man kann nun die Kamera ans Tageslicht bringen, dort das Substanzstäbchen einsetzen und zentrieren.

3. Das Substanzstäbchen und seine Einstellung.

Die Substanzstäbchen können in der verschiedensten Art hergestellt werden. Man füllt entweder die gepulverte Substanz in eine Papierhülse, oder man preßt das Pulver in Stäbchenform und überzieht es, wenn dies nötig ist, mit Kollodium, oder man heftet das Pulver an einem Glasstäbchen fest. Solange eine Substanz Papier nicht chemisch verändert, Wasser oder Kohlensäure aus der Luft aufnimmt, ist die Methode der Papierhülse zu bevorzugen; denn es ist gar nicht so empfehlenswert, das Pulver stark zusammenzudrücken, da das Gitter dadurch deformiert werden kann. Außerdem ist bei stark gepreßten Stäbchen die Absorption sehr stark.

Nimmt eine Substanz Wasser oder Kohlensäure aus der Luft auf, ohne auf das Papier einzuwirken, so überzieht man die Papierhülse nach dem Stopfen des Stäbchens noch mit Paraffin. Dünnes Zigarettenpapier ergab keine Reflexionen, Paraffin nur die bekannten, breiten Reflexionsmaxima, welche nicht mit Kristallreflexionen zu verwechseln sind. Greift eine Substanz Papier an, so überzieht man ein möglichst wenig entglastes, dünnes Glasröhrchen mit dem Pulver. Man muß dann von Fall zu Fall prüfen, welche Reflexionen das Glasröhrchen für sich allein ergibt. Für den Fall, daß die Pulverpartikelchen durch schwachen Druck so verfestigt werden können, daß sie ein stabiles Stäbchen ergeben, würde für den letzten Fall diese Methode vorzuziehen sein. Oft kann man sich auch so behelfen, daß man eine Emulsion aus Substanz und Paraffin herstellt und aus dieser ein Stäbchen formt. Das fertige Pulverstäbchen wird an der drehbaren Achse q (Fig. 2 und 3a) mit Klebwachs befestigt und durch die in die Kamera geschobene Blende (Fig. 4) mit einem Fernrohr beobachtet. Schleudert das Stäbchen beim Drehen der Achse q, so nimmt man den Deckel o (Fig. 2 und 3a) ab und zentriert solange mit der Hand, bis das Stäbchen beim Drehen der Achse in der Mitte der Blende stehen bleibt. Ist dies erreicht, so schraubt man die Blende mit der Kamera an der Antikathodenröhre vor dem Aluminiumfenster fest.

Sollen drei Aufnahmen gleichzeitig gemacht werden, so setzt man während der Belichtung einen Fluoreszenzschirm hinter eine Kamera. Man kann dann sowohl am Fluoreszenzschirm wie am Milliampèremeter prüfen, ob die Röhre gleichmäßig arbeitet. Werden nur zwei oder nur eine Aufnahme gemacht, so setzt man den Schirm direkt vor ein Fenster der Antikathode.

II. Die Versuchsbedingungen.

1. Größe und Gestalt der Blende und Dicke der Stäbchen.

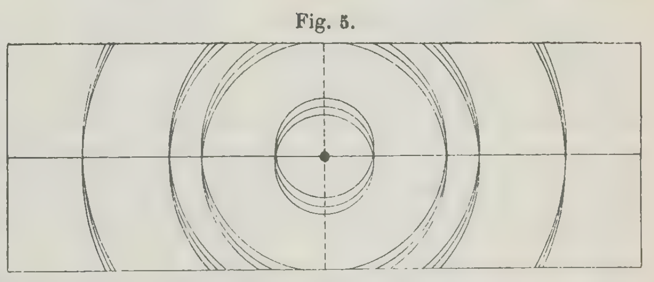
Die Blende hat die Aufgabe, ein Bündel möglichst paralleler Strahlen zu erzeugen. Es genügt eine Blende von 50 mm Länge vollständig, vorausgesetzt, daß sie in der ganzen Länge die gleiche Durchbohrung hat. Die Streuung, die dann noch auftritt, muß in der Rechnung berücksichtigt werden (siehe später Korrektion II). Sie hängt von der Blendenlänge und ferner von der Öffnung der Blende und von dem Stäbchendurchmesser ab. Dieser bedingt außerdem noch eine weitere Korrektion (siehe später Korrektion I). Man wähle, um gute Aufnahmen zu erhalten, den Durchmesser der Blendenöffnung stets 0,2—0,5 mm größer als die Stäbchendicke, so daß man also sicher ist, daß die Strahlen den Rand des Stäbchens treffen; denn wir haben es hier mit einem Oberflächeneffekt zu tun[1]).

[1]) Siehe später unter Anmerkung zu II, 2.

Dieses ergab sich unter anderem aus folgendem Versuche: An der Achse der Kamera wurde an Stelle eines Stäbchens ein Pulverblättchen von 0,5 mm Dicke und etwa 5 mm² Größe aus Magnesiumoxyd angebracht. Das Primärstrahlenbündel fiel auf dieses senkrecht auf. Die Aufnahme (Tafel, Film I) zeigt, daß um die Austrittsstelle des Primärstrahlenbündels nur Interferenzlinien von sehr geringer Intensität entstanden sind, während auf derjenigen Seite des Films, welche an der Eintrittsstelle der Strahlen liegt, sehr scharfe Linien vorhanden sind. Eine Schicht von 0,5 mm Magnesiumoxydpulver hat also genügt, um die Strahlen so zu absorbieren und zu zerstreuen, daß bei zweistündiger Belichtung ausmeßbare Linien auf dem Film nicht entstehen können. Den Blendendurchmesser wählt man ferner auch deshalb größer als den des Stäbchens, weil dann das Stäbchen besser justiert werden kann.

Für die Ausmessung des Films ist es nötig, intensive Linien von geringer Breite und scharfer Abgrenzung zu erhalten. Es ist klar, daß man durch Vergrößerung der reflektierenden Fläche, d. h. durch Vergrößerung von Stäbchendurchmesser und Blendendurchmesser, die Intensität der Linien steigern kann. Man erreicht aber dadurch gleichzeitig eine Verbreiterung der Linien. Solange man demnach Blenden mit kreisförmiger Öffnung anwendet, erhält man bei großem Stäbchen- und Blendendurchmesser intensive und breite Linien auf dem Film und bei kleinem Stäbchen- und Blendendurchmesser wenig intensive und schmale Linien bei gleicher Belichtungszeit. Es wurden daher Versuche mit Spaltblenden angestellt. Das Resultat dieser Versuche zeigt der Film II (Tafel), der mit einer Spaltblende von 4 mm Länge und 1,5 mm Breite von einem 1 mm dicken Magnesiumoxydpulverstäbchen hergestellt wurde. Die Interferenzlinien sind auf diesem Film in der Mitte schmal, scharf abgegrenzt und intensiver als die, welche von einem Stäbchen von gleichem Durchmesser mit einer kreisförmigen Blende von 2,3 mm Durchmesser bei gleichen Versuchsbedingungen erhalten wurden. Die reflektierende Fläche ist eben bei Verwendung des Spaltes größer. Nach außen zu werden die Linien des Films diffus. Diese Erscheinung ist so zu erklären: Es entsteht durch die Vergrößerung der reflektierenden Fläche eine größere Anzahl von Interferenzkegeln, die sich auf dem Film überlagern und in der Mitte durchschneiden (Fig. 5; zur Einfachheit sind hier die Interferenzkurven kreisförmig gezeichnet).

Fig. 5.



Da allein die Mitte der Linien auf dem Photogramm für die Ausmessung in Frage kommt, fällt ihre Verbreiterung nach dem Rande des Films gar nicht ins Gewicht. Sie erleichtert sogar das Auffinden der die Linien durchschneidenden Symmetrieachse, auf welcher die Ausmessung der Abstände der Linien erfolgt. Für die meisten Aufnahmen wurde ein Stäbchen von 1 oder 1,5 mm Durchmesser und eine Spaltblende von $4 \times 1{,}5$ oder 4×2 mm benutzt.

2. Die Belichtungszeit.

Schon von rein ökonomischen Gesichtspunkten aus ist es wünschenswert, in möglichst kurzer Zeit einen guten Film zu erhalten. Ferner treten bei längerer Belichtungszeit störende Nebenreflexe stärker hervor als bei kürzerer. Stellt man z. B. von gewissen Substanzen Debye-Scherrer-Photogramme her, so beobachtet man auf dem Film zu beiden Seiten der Eintrittsstelle des Primärstrahls kontinuierliche Schwärzung, welche die Linien um so mehr überdeckt, je länger man belichtet (Tafel, Film III, Anomit von Miask). Die Schwärzung rührt wahrscheinlich teilweise von einer durch die primäre Strahlung erregten langwelligen Eigenstrahlung her. Diese Tatsache und die störenden Nebenreflexe, welche durch die Teile der Kamera entstehen können, sprechen ebenfalls für die Verwendung einer Spaltblende, die ja die Belichtungszeit wesentlich abkürzt.

3. Die Korngröße des Pulvers.

Bei sehr geringer Korngröße der Substanzen erhält man Linien von gleichmäßiger Schwärzung. Benutzt man gröberes Pulver zur Aufnahme, so treten oft Scharen von Flecken auf dem Film auf, die alle innerhalb der Interferenzlinie liegen. Diese wurden schon von Debye und Scherrer beobachtet. Nach ihrer Meinung entstehen sie durch Reflexion der Röntgenstrahlen an größeren Kristallpartikelchen im Pulver. Benutzt man für eine solche Aufnahme eine möglichst enge Spaltblende (Tafel, Film II), so erhält man Striche innerhalb der Interferenzlinie. Diese treten oft scharf abgegrenzt hervor, selbst wenn der Film flau ist. Ihr Vorhandensein deutet oft erst auf Linien hin, die nur bei günstigster Beleuchtung sichtbar werden und daher schwer auszumessen sind. Diese Striche sind daher für die Ausmessung der Filme sehr wertvoll. Beim Ausphotometrieren der Filme wirken sie nicht sonderlich störend. Es ist daher empfehlenswert, die Substanzen nicht zu fein zu pulvern, damit diese Striche entstehen.

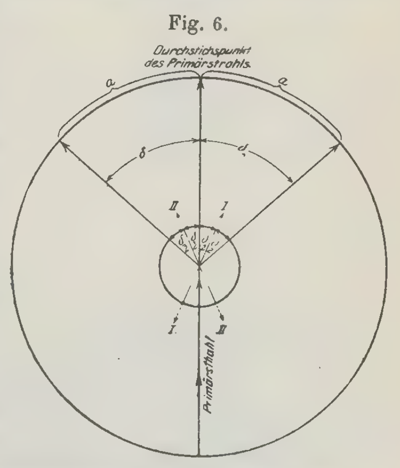
III. Die Auswertung der Films.

1. Die Ausmessung der Films.

Steht ein Apparat zur Ausmessung der Films nicht zur Verfügung, so baut man sich aus Holz ein kleines Gestell, welches aus einem Grundbrett

von etwa 140×60 mm Größe besteht, an dessen beiden Schmalseiten je eine Leiste vertikal befestigt wird. Diese Leisten sind oben so abgeschrägt, daß eine Glasplatte, die auf ihnen befestigt wird, unter einem kleinen Winkel vor dem Beschauer liegt. Unter der Glasplatte zwischen den beiden Vertikalleisten befindet sich eine diffus reflektierende Platte (weißes Papier), die zur Variation der Beleuchtungsstärke um ihre rechts-links verlaufende Längsachse drehbar ist. Auf der Glasplatte befestigt man den Film, die Schichtseite der Glasplatte zugewandt. Das diffus reflektierte Licht fällt auf den Film. Durch Drehen der Platte um die Achse kann man die Beleuchtung so regulieren, daß alle Linien des Films sichtbar werden. Über dem Film befestigt man einen möglichst exakt eingeteilten Maßstab. Die Kante desselben muß mit der »Symmetrieachse« des Films zusammenfallen, das heißt, sie muß durch die Mitte der Durchstichsstelle des primären Strahlenbündels gehen und die Interferenzlinien senkrecht durchschneiden. Diese Lage kann man durch Drehen des Lineals finden. Exakter ist folgende Methode: Man legt über den Film einen Streifen Gelatine oder Zelluloid von der Größe des Films. Über diesen Streifen zieht man drei parallele Linien, von denen die zwei äußeren gleiche Entfernung von der mittleren haben. Durch Drehen des Streifens bringt man die mittlere der Parallelen in die Richtung der »Symmetrieachse« des Films. Mit einer feinen Spitze sticht man dann die Entfernung der Linien des Films auf den Parallelen ab und mißt die Entfernung der sich entsprechenden Durchstichspunkte zu beiden Seiten der Austrittsstelle des primären Strahlenbündels. Haben die sich auf den äußeren Parallelen entsprechenden Durchstichspunkte beiderseits dieselben Entfernungen voneinander, so geben die Entfernungen auf der mittleren Parallelen die zur Berechnung des Glanzwinkels nötigen Werte an. Sind die Linien eines Films schmaler als $\frac{1}{2}$ mm, so genügt es, wenn man die Mitte der Linie als Durchstichspunkt wählt. Bei breiteren Linien sticht man an den Rändern jeder Linie des Films auf der mittleren Parallelen des Streifens ein. Die Versuche ergaben bei dreimaligem Messen nach beiden Methoden stets gute Übereinstimmung der Abstandswerte (Fehlergröße $\pm \frac{1}{10}$ mm). Aus den Abständen zweier Linien 2a (Fig. 6)[1]) soll der Glanzwinkel $\frac{\delta}{2}$, d. h. der Winkel zwischen dem an einer Kristallfläche reflektierten Strahl und der Kristallfläche berechnet

Fig. 6.



1) In Fig. 6 ist Reflexion der Strahlen im Stäbchenmittelpunkt angenommen.

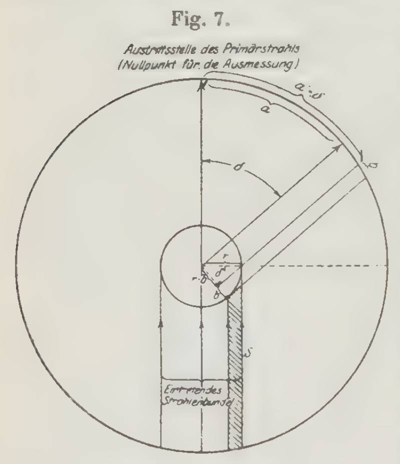
werden. Die Entfernung $2a$ gibt aber den Winkel zwischen den Strahlen an, welche an Flächen (I und II, Fig. 6) reflektiert sind, die zum Primärstrahl unter gleichem Winkel liegen. Da die reflektierende Ebene des Kristalls den Winkel zwischen Primärstrahl und dem an der Fläche reflektierten Strahl halbiert, kommt demnach für die Berechnung des Glanzwinkels der Abstandswert $\frac{a}{2}$ in Betracht.

2. Die Korrektion auf die Stäbchendicke.

Da die Reflexion nicht an der (mit der Achse des Films zusammenfallenden) Stäbchenachse erfolgt, sondern an der Oberfläche des Stäbchens, ist der aus dem Film gemessene Ablenkungswinkel um einen von diesem abhängigen Betrag zu korrigieren[1]). Zu dessen Berechnung wird angenommen, daß Reflexion praktisch nur in der Oberflächenschicht des Pulverstäbchens erfolgt. Die Berechtigung dieser Annahme ergibt sich weiter aus der Linienbreite, welche der im folgenden entwickelten Abhängigkeit vom Ablenkungswinkel folgt.

Die Berechnung der Korrektion auf die Stäbchendicke ergibt sich aus Fig. 7. Von dem auf das Stäbchen auffallenden Strahlenbündel trägt (vorläufig unter der Annahme streng parallelen Röntgenlichtes) nur der schraffierte Anteil S bei. Er gibt in der Entfernung a' von der Austrittsstelle des Primärstrahls eine Reflexionslinie von der Breite b. Für die Auswertung benötigt man nicht den a' entsprechenden Winkel δ', sondern den Winkel δ. Um aus a' den Winkel δ zu berechnen, benutzt man (Fig. 7) das rechtwinklige Dreieck mit der Hypothenuse r (Stäbchenradius), der einen Kathete $r - b$ und den von beiden eingeschlossenen Winkel δ (doppelter Glanzwinkel). Dann ist:

Fig. 7.



$$r - b = r \cdot \cos\delta$$

und

$$b = r \cdot (1 - \cos\delta).$$

In dieser Formel ist also die Linienbreite als Funktion des doppelten Glanzwinkels dargestellt.

---

1) Die unter II, 2 und II, 3 abgeleiteten Korrektionen gelten streng nur für stark absorbierende Substanzen. Bei sehr schwach absorbierenden Körpern reflektiert nicht nur die Oberflächenschicht des Stäbchens.

Die Korrektion zur Überführung des gemessenen a'-Wertes (Entfernung des Schwerpunktes der Linie mit der Breite b bis zur Austrittsstelle des Primärstrahls, welche als Nullpunkt für die Ausmessung angenommen wurde) in die auf Reflexion im Zentrum des Stäbchens bezogene Entfernung a ist unter Benutzung der obigen Formel für b:

$$r - \frac{b}{2} = r - \frac{r}{2} + \frac{r}{2} \cdot \cos\delta$$

$$\text{Korrektion} = \frac{r}{2} \cdot (1 + \cos\delta).$$

Diese Korrektionsgröße ist von a' abzuziehen:

$$a \text{ (korrigiert)} = a' \text{ (gemessen)} - \frac{r}{2} \cdot (1 + \cos\delta).$$

Diese Korrektionsformel verlangt die Kenntnis von δ. Da aber δ' von δ nur um einen geringen Betrag abweicht, so genügt es, das δ der Korrektionsformel zu ersetzten durch:

$$\delta' = \frac{360 \cdot a'}{2 \cdot \pi R}.$$

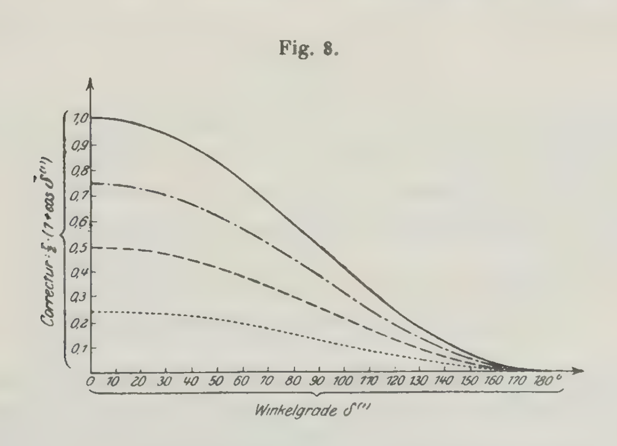
Aus dem korrigierten a ergibt sich dann der doppelte Glanzwinkel:

$$\delta = \frac{360 \cdot a}{2 \pi R},$$

wo R der Radius des Filmzylinders ist.

Die beifolgende Fig. 8 gibt die Korrektionsgröße für Stäbchendurchmesser von 0,5—2 mm Durchmesser für den gesamten Winkelbereich von

Fig. 8.

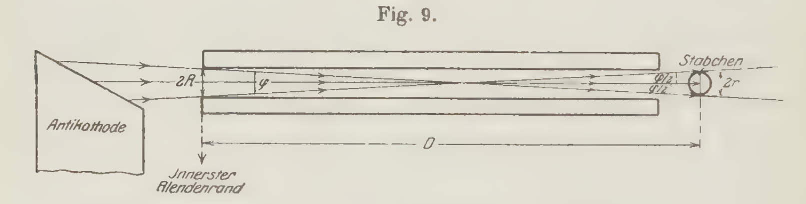


0°—180° wieder. Diese Korrektionswerte in der Tabelle sind unabhängig vom Kameraradius.

3. Die Korrektion auf die Streuung.

Die zweite bei der Berechnung des wirklichen Glanzwinkels in Betracht kommende Korrektion ist durch die Streuung bedingt, d. h. durch die Tatsache, daß die Röntgenstrahlen nicht parallel auf das Stäbchen auffallen. Es wird hierbei vorausgesetzt, daß der von dem Stäbchen aus durch die Blende hindurch gesehene Teil der Antikathode gleichmäßig emittiert. Dann fallen außer parallelen Röntgenstrahlen noch solche auf das Stäbchen, welche mit der Verbindungslinie Stäbchenmitte – Mittelpunkt der Antikathode einen Winkel $\frac{\varphi}{2}$ bilden. Der Winkel φ ist gegeben durch die Grenzlinien Stäbchenrand rechts resp. links bis innersten Blendenrand links resp. rechts. (Fig. 9.)

Fig. 9.



Hierbei ist natürlich vorausgesetzt, daß der Stäbchendurchmesser höchstens die Größe des Austrittsspalts hat (dies geschah auch aus anderen Gründen, die unter II. 1. erörtert wurden). Nennen wir den Durchmesser des Stäbchens $2r$, den Durchmesser des Eintrittsspalts $2R$ und den Abstand vom Stäbchen bis zum Blendenanfang D, so berechnet sich der Streuwinkel aus den ähnlichen Dreiecken (Fig. 9) zu:

$$\operatorname{tg}\frac{\varphi}{2} = \frac{R + r}{D}.$$

Diese Streuung der primären Strahlen bewirkt eine Verschiebung der Reflexionslinie nach größeren Winkeln, wie immer von der Austrittsstelle des Primärstrahls aus gerechnet. Die Größe dieser Verschiebung ist streng genommen eine Funktion dieses Winkels. Es genügt jedoch, wie sich durch eine Überschlagsrechnung zeigen läßt, sie konstant zu $\frac{\varphi}{4}$ anzunehmen, d. h. von dem berechneten doppelten Glanzwinkel $\frac{\varphi}{4}$ abzuziehen.

Zur Prüfung beider Korrektionen wurden vom Magnesiumoxyd drei Aufnahmen gemacht, bei welchen der Stäbchendurchmesser zwischen 2,0 und 0,5 mm variierte. Es ergaben sich dabei innerhalb der Meßgenauigkeit für die Gitterkonstante folgende Werte:

Stäbchendurchmesser in mm	Spaltbreite in mm	Korrektur I in mm	Korrektur II	Kantenlänge des Elementarwürfels in cm
2	2,3	0,1—0,9	1,2°	$4{,}219 \cdot 10^{-8}$
1	1,3	0,55—0,44	0,8°	$4{,}200 \cdot 10^{-8}$
0,5	1,3	0,4—0,22	0,6°	$4{,}195 \cdot 10^{-8}$

Trotz sehr verschieden großer Korrektionen erhält man also annähernd gleiche Werte der Gitterkonstanten, ein Beweis für die Richtigkeit der Korrektionen.

4. Das Ausphotometrieren der Films.

Von dem Ausphotometrieren der Filme scheinen solange keine quantitativen Resultate zu erwarten zu sein, solange nicht die Natur des »Reflexionsvermögens« aufgeklärt ist, besonders da W. Gerlach und der Verfasser mit den bisherigen Annahmen (Strukturfaktor, Anzahl der reflektierenden Ebenen, Debye-Faktor usw.) nicht erklärbare Intensitätsanomalien gefunden haben. Da wir die Frage noch weiter besonders im Hinblick auf den Zusammenhang mit der Größe und Ladung der Ionen sowie der Packungsdichte verfolgen, soll diese Notiz hier genügen. Zur Strukturaufklärung genügte bisher bei den von uns hergestellten Filmen die Schätzung mit dem Auge.

Hinsichtlich der Berechnung der Strukturen aus den Photogrammen sei auf die Arbeiten von Debye und Scherrer[1]), Johnsen und Töplitz[2]) und Runge[3]) hingewiesen. Es sei hier nur noch kurz ein Vorschlag von E. Madelung für die Auswertung der Photogramme regulärer Gitter erwähnt.

5. Graphische Bestimmung der Indizes und der Gitterkonstanten für reguläre Gitter.

Eine erste graphische Darstellung ergibt den Zusammenhang zwischen dem Linienabstand m und dem zugehörigen Winkel $\frac{360\,m}{2\pi R}$, wo R der

---

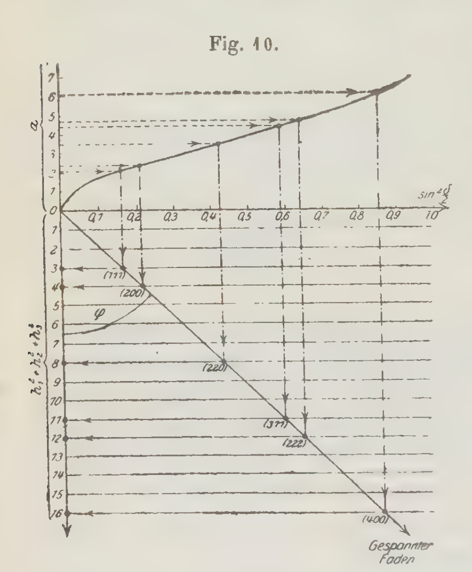
1) a) P. Debye und P. Scherrer, Interferenzen an regellos orientierten Teilchen im Röntgenlicht.
I. Phys. Zeitschr. 1916, **17**.
II. Nachr. d. kgl. Ges. d. W. Göttingen vom 18. Dez. 1915.
III. Phys. Zeitschr. 1917, **18**.
b) P. Debye und P. Scherrer, Atombau. Phys. Zeitschr. 1918, **19**.

2) A. Johnsen und O. Töplitz, Über d. math. Auswertung d. Debye-Scherrer-Röntgenspektogramme. Phys. Zeitschr. 1918, **19**.

3) C. Runge, Die Bestimmung eines Kristallsystems durch Röntgenstrahlen. Phys. Zeitschr. 1917, **18**.

Radius der Kamera ist. Aus dieser Darstellung nimmt man zu den gemessenen $m = a'$-Werten (Fig. 7) die zugehörigen $\delta^{(')}$-Werte und zu diesen aus einer zweiten graphischen Darstellung $\left(\frac{r}{2} \cdot (1 + \cos \delta^{(')})\right)$ als Funktion von $\delta^{(')}$ die Korrektionsgröße auf die Stäbchendicke (Fig. 8), um a' in a überzuführen. Mittelst der ersten Kurve bestimmt man nun aus diesen $a(m)$-Werten die korrigierten Winkel δ. Von diesen δ-Werten zieht man die zur jeweiligen Versuchsanordnung gehörige Streuungskorrektion ab und nimmt nun wieder aus der ersten Tabelle die entsprechenden Werte für a. Eine dritte graphische Darstellung enthält $\sin^2 \frac{\delta}{2}$ als Funktion von a auf der Abszisse und (Fig. 10) auf der Ordinatenachse (»Indizesachse«) vom Nullpunkt aus nach unten aufgetragen die Quadratsummen der drei Indizes; durch die so auf der »Indizesachse« markierten Punkte sind Parallele zur Abszissenachse gezogen. In dieses letzte Koordinatensystem lotet man die den a-Werten des auszuwertenden Films entsprechenden $\sin^2 \frac{\delta}{2}$-Werte. Ein einseitig im Nullpunkt des Koordinatensystems befestigter Faden wird dann (gespannt) so gelegt, daß er durch möglichst zahlreiche Schnittpunkte der genannten $\sin^2 \frac{\delta}{2}$-Lote mit den obigen Horizontalen hindurchgeht, die die Indizesquadratsummen darstellen. Hierdurch wird jedem $\sin^2 \frac{\delta}{2}$-Wert und somit auch jeder gemessenen Interferenzlinie die richtige Indizesquadratsumme zugeordnet. Nennt man den Neigungswinkel des Fadens gegen die Indizesachse φ, so ergibt sich:

Fig. 10.



$$\text{tg}\,\varphi = \frac{\sin^2 \frac{\delta}{2}}{h_1{}^2 + h_2{}^2 + h_3{}^2}, \tag{1}$$

wo h_1, h_2, h_3 die Indizes sind.

Nun gilt allgemein für reguläre Kristalle, wenn die benutzte Wellenlänge λ und a die Kantenlänge des Elementarkubus bedeutet:

$$(2) \qquad 2a = \frac{\lambda \cdot \sqrt{h_1^2 + h_2^2 + h_3^2}}{\sin \frac{\delta}{2}}$$

Aus (1) und (2) folgt:

$$(3) \qquad 2a = \frac{\lambda}{\sqrt{\operatorname{tg} \varphi}}$$

Somit ergibt sich aus (3) die Berechnung der Gitterkonstante a; zugleich ist klar, daß man für λ_α und λ_β der Kupferantikathode zweierlei Neigungen φ des Fadens erhält.

Der experimentelle Teil der Arbeit wurde im Institut für theoretische Physik der Universität Frankfurt ausgeführt. Dem früheren Direktor des Instituts, Herrn M. Born und seinem Nachfolger, Herrn E. Madelung, bin ich für die liebenswürdige Art, in der sie mir die Mittel ihres Instituts zur Verfügung stellten, und für das lebhafte Interesse an der Arbeit zu größtem Dank verpflichtet. Die benutzte Transformatoranlage ist Herrn M. von Laue vom Institut int. de Physik Solvay gestiftet worden. Für die leihweise Überlassung derselben sage ich Herrn M. von Laue meinen verbindlichsten Dank. Ebenso möchte ich Herrn W. Gerlach für seine fleißige Mitarbeit an den bisher gemeinschaftlich angefertigten Strukturarbeiten, die für die vorliegende Arbeit sehr wertvoll waren, herzlich danken. Dem Institutsmechaniker, Herrn A. Schmidt, möchte ich ferner meinen herzlichsten Dank für die wertvolle Hilfe bei der Herstellung der Apparatur aussprechen.

Frankfurt a. M., Institut für theoretische Physik, Oktober 1921.

XXXII. Kürzere Originalmitteilungen und Notizen.

1. M. Henglein (in Karlsruhe): **Neue Vorkommen von säuligem Baryt (Wolnyn) nebst morphogenetischen Betrachtungen.** (Mit 11 Textfiguren.)

Die von Betlér bei Rosenau und von Nagy Muszai bei Beregh in Ungarn stammenden, von Haberle[1]) als Gips beschriebenen Kristalle, wurden von J. Jonas[2]) für eine besondere Mineralart gehalten und mit dem Namen Wolnyn belegt. F. S. Beudant[3]) erkannte auf seiner Reise nach Ungarn, daß es sich um Baryt handelt. Nimmt man nach Breithaupt die Fläche der besten Spaltbarkeit als (001), die der weniger guten als (110) an, so erkennt man ein auffallendes Abweichen vom bisher bekannten Habitus, insofern als beim Wolnyn die Prismenzone stark hervortritt und eine Streckung nach der c-Achse erfolgt. Die Bezeichnung Wolnyn hat sich für prismatischen Baryt erhalten und wurde auch auf andere Fundorte in Ungarn und im Ural namentlich durch A. Schrauf[4]) und A. Schmidt[5]) ausgedehnt. In den letzten Jahrzehnten sind noch einige andere Fundorte bekannt geworden. Wenn man aber Habitus und Tracht aller Schwerspäte der verschiedensten bekannten Vorkommen vergleicht, so muß man immerhin die prismatische Ausbildung des Baryts, den Wolnyn, als eine Seltenheit bezeichnen.

In Deutschland ist nur ein ähnliches Vorkommen auf Phonolith von Oberschaffhausen im Kaiserstuhl mit Zeolithen und Kalkspat zusammen durch J. Beckenkamp[6]) bekannt geworden. Er bezeichnet die flächenreichen Barytkristalle als jüngere Bildungen und unterscheidet zwei Typen. Während beim ersten {110} und {001} vorherrschen, treten beim zweiten noch {011} und {130} hinzu, wodurch die beim ersten Typus deutlich hervortretende vertikale Erstreckung mehr zurücktritt und eine Verlängerung in der Richtung der b-Achse erfolgt. Durch das Fehlen von Makroprismen haben die Kristalle vom Kaiserstuhl würfelige Gestalt; sie sind nicht typische Wolnyne.

Nachfolgend seien prismatische Barytkristalle von drei neuen Fundorten beschrieben und abgebildet.

1. Baryt von Grube Willkomm, Lohrheim bei Diez a. d. Lahn.

Im Kieselschiefer findet sich auf Willkomm ein lagerartiger Schwerspatgang. Der Baryt ist meist grobspätig und stark gepreßt. Infolge von Dislokations-

1) Hesperus, April 1817, S. 147.
2) J. Jonas, Mineralreich Ungarns 1820, S. 26.
3) F. S. Beudant, Voyages min. et géol. en Hongrie, Paris 1823, **3**, 457.
4) Sitzber. Wiener Akad. d. Wissensch. 1860, **30**, 286.
5) Term. Füz 1879, 3 Tafel 9, Fig. 1—3; Zeitschr. f. Krist. 1887, **12**, 105.
6) Zeitschr. f. Krist. 1888, **13**, 25.

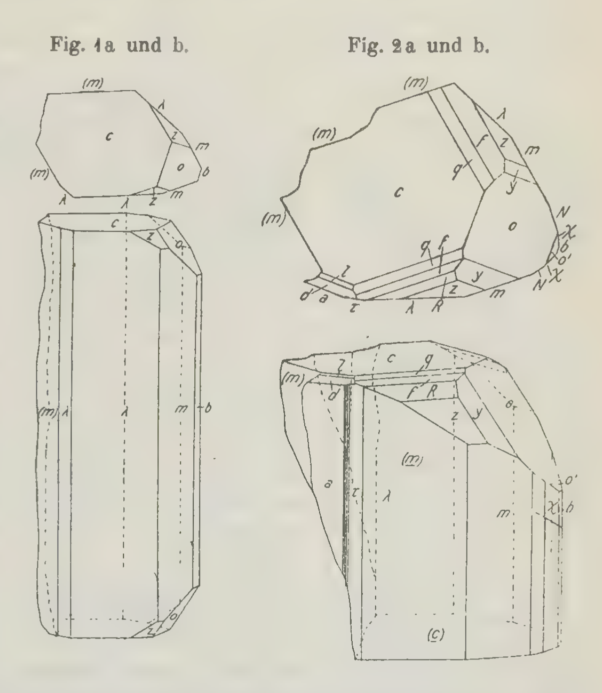
metamorphose ist er zum Teil mylonitartig fein zerrieben und wieder verfestigt. Der Spat wird nicht im Tagebau, sondern durch einen etwa 50 m tiefen Schacht gewonnen. An einigen Stellen im Hangenden wurden, wie Herr Betriebsleiter Schneider in dankenswerter Weise mitteilte, Eisenocker und Roteisenerz angefahren, die jedoch nicht gewonnen werden, da eine andere Gesellschaft das Mutungsrecht auf Eisen- und Manganerze hat und auch solche in ungefähr 800—1000 m Entfernung abbaut. Im Liegenden der Schwerspatlagerstätte, die übrigens an einer Stelle auch zutage austritt, bauen verschiedene Firmen auf Kaolin. Sowohl die Eisen- und Manganerze, als auch Baryt und Kaolin sind an einen quarzarmen Porphyr, nach C. Lossen[1]) natronreichen Keratophyr, gebunden, dem sie wahrscheinlich ihre Entstehung verdanken.

Auf jüngeren Klüften des Schwerspatganges finden sich als letzte Bildungen und Überwachsung auf älterem Baryt, besonders auf Spaltkörpern desselben, unzählige Barytkriställchen säulenförmig in der Richtung der c-Achse gestreckt. Parallel dieser Achse ist ein großer Teil verwachsen; die andern Kristalle sind ziemlich regellos angeordnet. Übereinstimmend steht die Aufwachsfläche fast stets nahezu senkrecht zur b-Achse. Beim Entfernen der Kriställchen von den Stufen zwecks Messung war $b(010)$ von der Aufwachsseite meist nicht zu erhalten, wie die Abbildungen erkennen lassen; öfter trat Spaltung nach $m(110)$ ein. Begleitmineralien fehlen; stellenweise hat sich Eisenocker angesammelt.

1. Kristall (Fig. 1a u. b). Farbe schwach gelb, unregelmäßig; durchsichtig bis durchscheinend; Höhe : Tiefe : Breite = 6 : 1,5 : 2 mm; Kombination:

c	b	m
001	010	110
λ	o	z
210	011	111

Alle Flächen geben gute Reflexe, auch die Spaltflächen m. Die letzteren sind in den Zeichnungen mit (m) bezeichnet, da sie nicht natürliche Flächen sind und beim Abnehmen des Kristalls erst gebildet wurden.


Fig. 1a und b. Fig. 2a und b.

2. Kristall (Fig. 2a u. b). Farbe schwach gelb, nach der Basis zu weingelb; letzte ist mit einer dünnen Schicht von Eisenhydroxyd überzogen. Höhe : Tiefe : Breite = 3,5 : 2 : 3 mm; Kombination:

---

1) Jahrb. d. preuß. geol. Landesanst., 1885, S. XXXV u. 105, Anmrk. 1.

c	b	a	τ	λ	m	N	χ	o	o'	l	d
001	010	100	410	210	110	230	130	011	065	104	102

q	f	R	z	y
114	113	223	111	122

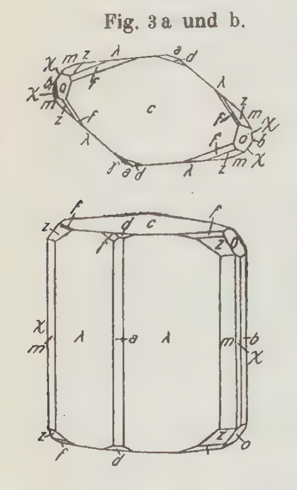
Bei dieser reichen Flächenentwicklung sind die Reflexe gut und führen genau auf die Positionswinkel. Die Kanten in der reich entwickelten Prismenzone sind scharf, so daß die einzelnen Flächen sehr gut hervortreten. Nur zwischen a und λ tritt eine Streifung auf. Doch führt ein guter Reflex in der Lichtzugzone auf τ(410).

Beim Abnehmen brach das Kriställchen mit der sehr vollkommenen Spaltfläche (c) = 001 ab, auch nach (m) trat wieder Spaltung ein. ($\underline{m}$) ist die hinten gelegene natürliche Spaltfläche. o'(065) ergibt bei gutem Reflex und scharfer Ausbildung die Messungen $\varphi = 0^\circ 2'$, $\varrho = 57^\circ 34'$, berechnet $\varphi = 0^\circ$, $\varrho = 57^\circ 37'$. Die Form o'(065) darf als gesichert gelten.

3. Kristall (Fig. 3a u. b). Ein weingelbes Kriställchen konnte, ohne zu spalten, entfernt werden. Es fehlt nur ein Teil von b, χ und o, mit denen der Kristall aufgewachsen war; in der Zeichnung sind diese Flächen jedoch ergänzt, um die Vorderansicht vollständig zu zeigen. Die Abmessungen sind 3,5 : 1,5 : 3 mm; Kombination:

c	b	a	λ	m	χ	o	d	f	z	γ
001	010	100	210	110	130	011	102	113	111	312

Fig. 3a und b.



o(011) weist auf der Aufwachsseite eine Streifung nach χ(130) auf; ein Lichtzug läßt sich durch die Zone verfolgen. Einzelne schwache Reflexe führen auf mehrere Symbole, die jedoch nicht typischen Flächen entsprechen; vielmehr verläuft die ganze Streifung anstelle eines Zonenstücks und stellt eine Übergangsfläche dar. Auch im Zonenstück [$a\lambda$] zeigt sich wie beim vorhergehenden Kristall eine Streifung. γ(312) wurde nur einmal, aber als deutliche, stark glänzende Fläche beobachtet.

Die Barytkristalle der Grube Willkomm sind charakterisiert durch den ausgeprägten prismatischen Habitus und die große Ausbildung von λ(120) und c(001). Die übrigen Flächen treten diesen gegenüber stark zurück und sind, abgesehen von o(011) und m(110), ohne Lupe an den Kristallen kaum zu erkennen.

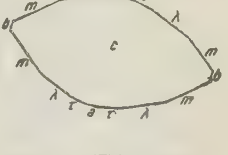
2. Baryt von Mina Pedroso, Prov. Sevilla.

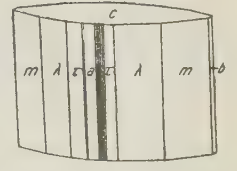
Auf einer Stufe von krustenartigem Brauneisenerz sitzen etwa 300 stark glänzende, durchsichtige, wasserhelle bis bläuliche Barytkristalle, von denen die größten die Abmessungen Höhe : Tiefe : Breite = 6 : 3 : 8 mm, die kleinsten 2 : 1 : 2,5 mm haben. Die Erstreckung erfolgt also mehr in Richtung der b-Achse. Es wurden mehrere Kristalle gemessen; doch sind die Kombinationen ziemlich arm, Pyramiden und Domen fehlen überall. Die Kanten der Prismenzone sind scharf; nur zwischen a(100) und τ(410) tritt Streifung auf; auch erscheinen

schwache Reflexe, so daß man noch einige Flächen mit komplizierten Symbolen annehmen könnte. Es handelt sich jedoch nur um Vizinalflächen, wie ein ununterbrochener Lichtzug bestätigt. Die flächenreichste Kombination (Fig. 4a u. b) enthält die Formen:

c	b	a	τ	λ	m
001	010	100	410	210	110

Fig. 4a und b.





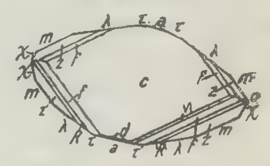
3. Baryt von Tschwaskaja Berg, Ural.

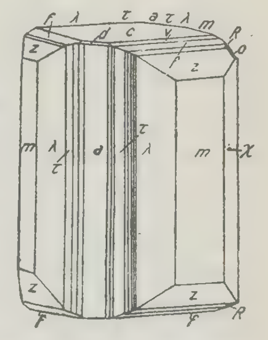
Wie die Stufe von Mina Pedroso, so stammt auch die von Tschwaskaja Berg aus der Sammlung des Herrn G. K. Brandau, welche Herr Dipl.-Ing. Maucher in München vor kurzem erwarb. Die Beischrift zur Stufe trug den Vermerk »v. Kokscharow«, was zur Annahme berechtigte, daß v. Kokscharow das Vorkommen beschrieben habe. Die Nachforschung ergab, daß der Name des Fundortes sich nicht im Schrifttum findet, daß v. Kokscharow[1]) von Lipowaja im Ural einen mehr nach der Querachse gestreckten Kristall mit den Formen $c\lambda m\eta b d o f q z$ beschreibt. Als weitere Fundorte für Wolnyn werden von Jeremejew[2]) Salair im Altai und von A. Schrauf[3]) Kussinsk an der Kussa bei Slatoust genannt. Hier kommt der Baryt im ockerigen gelben Ton mit Brauneisen und Quarz zusammen vor.

Inwiefern diese Vorkommen mit dem von Tschwaskaja Berg in Zusammenhang stehen, läßt sich nicht entscheiden; jedenfalls liegt aber im Baryt von Tschwaskaja Berg ein typischer Wolnyn vor, der weit mehr nach der Vertikalachse gestreckt ist als der von Lipowaja. Die Abmessungen der größten Kristalle sind Höhe : Tiefe : Breite = 8 : 3 : 6 mm. Seine Kombination ist in Fig. 5a u. b dargestellt und enthält die Formen:

c	a	τ	λ	m	χ	d
001	100	410	210	110	130	102
	o	v	f	R	z	
	011	115	113	223	111	

Fig. 5a und b.

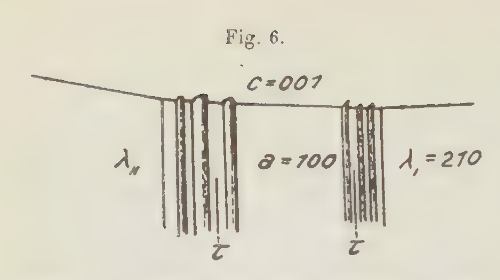




$\tau(410)$ ist als Fläche zwischen a und λ gezeichnet; in Wirklichkeit wurde sie bei den meisten Kristallen als eine Streifung wahrgenommen, welcher entsprechend Lichtzüge nach a und λ gehen. Doch führt ein Reflex und eine starke Aufhellung bei Verwendung des Punktsignals auf den Positionswinkel für τ $\varphi = 78°29'$. Die Streifen entsprechen den Flächen mit komplizierten Symbolen. Zwischen den Streifenflächen liegen Rinnen, die durch Zurückbleiben

1) Mat. Min. Rußlands 1875, 7, 26.
2) Verh. Min. Ges. Petersburg 1874 (2), 9, Tafel 13.
3) Sitzber. d. Wiener Akad. d. Wissensch. 1860, **39**, 286.

Fig. 6.



Rinnen und Streifenflächen im Zonenstück [λ„ a λ,].

im Wachstum zustande kamen. (Fig. 6.) λ und *m* sind ebene Flächen von starkem Glasglanz und scharfen Kanten, während χ(130) nur selten als schmale Fläche beobachtet wurde.

Einen ähnlichen Kristall, ebenfalls mit Streifenflächen bildet A. Schmidt[1]) von Krasna Horka in Ungarn ab. Die Gesamtheit der vorhandenen Streifenflächen, 13 an der Zahl, bezeichnet er als {100}.

Morphogenetische Betrachtungen.

Die Streckung nach der Vertikalachse und die reiche Entwicklung der Prismenzone sind typisch für den als Wolnyn bezeichneten Baryt. Es ist auffallend, daß stets die Form λ(210) als große Fläche auftritt, daß sie die ganze Prismenzone mehr oder weniger beherrscht. Wir haben sie bei allen Kristallen obiger Fundorte festgestellt; sie tritt auch bei den ungarischen und andern Vorkommen auf. Typisch für Wolnyn ist ferner die Streifung, bzw. Übergangsfläche zwischen λ, τ und *a*. Hier herrschte Mangel an Stoffzufuhr infolge zu schwacher, vielleicht auch zu starker Strömung. Fast alle Kristalle der drei beschriebenen Fundorte, sowie auch der übrigen bekannten Vorkommen zeigen deutlich Rinnenbildung in diesem Zonenstück. Zur Bezeichnung solcher durch Zurückbleiben des Wachstums bedingter, im allgemeinen unvollkommen entwickelter und schwierig deutbarer Kristallflächen schlug F. Becke[2]) die Benennung Notflächen vor. Scharff gebrauchte die Bezeichnung Übergangsfläche, welche später von V. Goldschmidt weiter erläutert wurde. Die durch λ(210) und die Übergangsfläche hervorgerufene Tracht ist bedingt durch die Reaktion des wachsenden Kristalls auf die seine Bildung begleitenden chemischen und physikalischen Umstände. Der Wolnyn ist aus Lösungen bei niederer Temperatur gebildet; er ist auf den Stufen stets die jüngste Bildung; gleichzeitig mit ihm gewachsene Kristalle fehlen. Der Kristall bildet sich aus einer im allgemeinen erzfreien Lösung. Die Aufwachsung auf Brauneisenerz bei den meisten Vorkommen, sowie die Gegenwart von Eisenocker und Überzüge von Eisenhydroxyd auf den Kristallen von Willkomm lassen höchstens auf einen Eisengehalt der Lösung schließen. Über Konzentration, Bildungsdauer und Druck läßt sich nichts bestimmtes aussagen. Was die Anwachsfläche anlangt, so ist dieselbe bei den einzelnen Vorkommen verschieden, jedoch meist derart, daß die Vertikalachse nahezu der Aufwachsfläche parallel läuft; annähernd senkrecht zu ihr steht die Querachse. Bei einem Vergleich der Abmessungen der verschiedenen Kristalle ist der Unterschied in Richtung der *c*- und *b*-Achse gering. Die Kristalle wachsen also nach beiden Richtungen ziemlich gleichmäßig. Verschwindet λ, werden *m* und *o* größer, so ist der Wolnyntypus vernichtet. Infolge des Prismenwinkels $m : m = 78^{\circ} 22'$ erscheint die nahezu würfelige Tracht.

---

1) Term. Füz. 1879, 3, Tafel 9, Fig. 1.
2) Min. u. petr. Mitt. 1907, **26**, 407.

Nehmen wir Eisen als »Lösungsgenossen« an; wie beeinflußt derselbe die Tracht? P. Gaubert[1]) unterscheidet zweierlei Wirkungen: der fremde Stoff wirkt nur durch seine Gegenwart; dann ist zur Trachtänderung viel davon nötig. Oder er kristallisiert mit dem Kristall zusammen aus; dann genügen schon geringe Mengen. In letzterem Falle würde die Adsorption eine große Rolle spielen. Sie ist auf verschiedenen Flächen verschiedenartig. Durch verzögernde Wirkung auf das Wachstum wird dann eine an der Fläche anhaftende Adsorptionsschicht die Tracht beeinflussen. Beim Wolnyn wurden keine auffallenden Adsorptionserscheinungen wahrgenommen. Das Eisenhydroxyd beim Baryt von Willkomm ist ein äußerer Überzug, der nach der Kristallisation auftrat. Eisen konnte analytisch auch nicht in Spuren in den Kristallen nachgewiesen werden. Etwa vorhandene Lösungsgenossen blieben in der Lösung, woselbst eine Einwirkung auf die Zonen des ausscheidenden Kristalls stattfinden kann. Hierüber läßt sich aber nichts Bestimmtes aussagen, wie man zur Zeit auch über die Art der Wirkung von Lösungsgenossen noch ziemlich im Unklaren ist. Daß eine Einwirkung vorhanden ist, wurde mehrfach festgestellt; die oktaedrische Tracht von Steinsalz durch Harnstoffzusatz ist hierfür ein bekanntes Beispiel. Vor einer Verallgemeinerung solcher erwiesener Wirkungen von Zusätzen ist Vorsicht geboten; vielleicht ist doch die Bedeutung des oder der Lösungsgenossen vielfach überschätzt worden. Zur Lösung genetischer Fragen wurden von Mineralogen und Chemikern oft künstliche Kristalle mit Zusatzstoffen gezüchtet, um die Tracht zu beeinflussen. Es haben sich aber keinerlei Anhaltspunkte, viel weniger Gesetze ergeben, welche von vornherein sagen lassen, welcher Stoff und wieviel davon trachtändernd wirkt. Auch sind die Bedingungen der natürlichen Mineralbildung bei Züchtungen nur in wenigen Fällen annähernd gleich zu gestalten.

Künstliche Barytkristalle wurden von A. de Schulten[2]) hergestellt. Er erhielt aus einer erhitzten salzsauren Lösung von Baryumchlorid bei allmählichem Zusatz von Schwefelsäure kleine, aber sehr glänzende Kristalle, wenig gestreckt nach der vertikalen Achse; $\{110\}$ und $\{011\}$ beherrschen mit $c(001)$ die Tracht. Sie ist würfelig wie beim Baryt vom Kaiserstuhl.

Das Hauptaugenmerk sei auf die Temperatur gerichtet, insofern das Vorkommen und die Statistik hierüber Aufschluß geben.

Aus den Beschreibungen im Schrifttum und aus der Beobachtung der Stufen ist zu schließen, daß sich die Bildung des Wolnyn nahe der Erdoberfläche bei einer engbegrenzten Ausscheidungstemperatur vollzieht. Bei der Kristallisation treten, wie bekannt, die niedrigeren Temperaturgrade bzw. ihre Unterschiede weit mehr in Wirksamkeit als die höheren. Eine geringe Änderung kann die Ausscheidung verhindern. Die Bildung von Streifenflächen und Rinnen beim Wolnyn im Zonenabschnitt $[\lambda, a\lambda_{,,}]$ läßt auf lokale Änderung der Lösungsspannung bedingt in erster Linie durch die Temperatur schließen.

Vergleichen wir nun die verschiedenen Baryttrachten und ihre Paragenesen, so finden wir als ältesten Baryt den tafelig-domatischen Typus nach Bildung der älteren Sulfosalze, in der Kolloidphase den Faserbaryt, in der weiteren Kristallisationsphase vier weitere Typen, wovon die letzte der Wolnyn ist. Der Unterschied besteht nun, den Faserbaryt ausgenommen, keineswegs im Auftreten verschiedener Formen, sondern nur in der Größenausbildung derselben und der infolgedessen bedingten mehr oder weniger ausgeprägten Erstreckung nach einer,

1) Bull. soc. min. 1905, **28**, 286: N. Jahrb. f. Min. 1909, I, 328.
2) Bull. soc. fr. min. 1903, **26**, 105; Ref. Zeitschr. f. Krist. **41**, 100.

zwei oder sogar drei Dimensionen. In seiner Bildungsreihe der Mineralien als Unterlage für die Einteilung der Erzlagerstätten hat W. Maucher[1]) sechs Baryttypen unterschieden. An letzter Stelle erscheint der Wolnyn als Baryt VI. Bei meiner früheren Arbeit über die Schwerspäte des Freiberger Bergreviers[2]) stand mir das reiche Material aus der Sammlung der Freiberger Bergakademie, des Wernermuseums und der Mineralienniederlage, deren Direktor damals Herr W. Maucher war, zur Verfügung.

Auf den lehrreichen Stufen aller möglichen Erzgänge konnte nicht nur die Kristalltracht, sondern auch die Paragenese und Sukzession der Mineralien studiert werden. Nach den gemachten Beobachtungen kann die Einteilung Mauchers in sechs Baryttypen und ihre Stellung in der Bildungsreihe als durchaus zutreffend bezeichnet werden. Der prismatische Baryt wurde damals auf den Freiberger Barytstufen, sowie überhaupt bei deutschen Vorkommen nicht beobachtet. Bei den sonst bekannten Fundorten ist der Wolnyn an die Eiserne Hutzone gebunden. Es sei auch an dieser Stelle ganz besonders auf die Baryttrachten als Leitmineralien auf Erzgängen hingewiesen, da gerade sie wichtige Abschnitte der Lagerstättenbildung kennzeichnen.

Es tritt nun die Frage auf, ob der Name Wolnyn berechtigt ist. Er ist jedem Mineralogen geläufig und wenn man von prismatischem Baryt spricht, wird auch stets die Benennung Wolnyn hinzugefügt. Sie trifft nur für wenige Barytfundorte zu. Wolnyn ist aber auch identisch mit Mauchers Baryt VI. Letztere Bezeichnung ist wohl eine viel vorteilhaftere, schon wegen des Wortes Baryt, dann auch wegen der Ziffer, welche den 6. Baryttypus und die genetische Stellung angibt. Doch scheint ein Ausrotten des Wortes Wolnyn aus dem Schrifttum nicht möglich zu sein. Es wäre vergebene Mühe; jeder Autor wird den historischen Namen Wolnyn erwähnen.

Wir definieren das als Wolnyn und Baryt VI bezeichnete Mineral als einen nach der c-Achse gestreckten Baryt, bei dem $\lambda\{210\}$ als scharf ausgebildete Fläche auftritt, wozu außer andern Prismen häufig noch Übergangsflächen im Zonenstück $[\lambda, a\, \lambda_{,,}]$ treten. Die letzteren, im Wachstum zurückgeblieben, verschwinden bei reicherer Stoffzufuhr, wobei zunächst $a\{100\}$ und $\tau\{410\}$ sich hervorheben. Auch diese treten bei weiterer Substanzanlagerung zurück; $\lambda\{210\}$ beherrscht die Prismenzone und bei entsprechender vertikaler Erstreckung die Tracht des Kristalls. Zu einem derartigen Auswachsen von λ kam es aber nur ganz selten (Fig. 1b). Die Streifenflächen sind so häufig, daß sie geradezu charakteristisch für Wolnyn sind.

2. C. Leiss (in Berlin-Steglitz): **Neues Reflexionsgoniometer und Spektrometer.** (Mit 5 Figuren.)

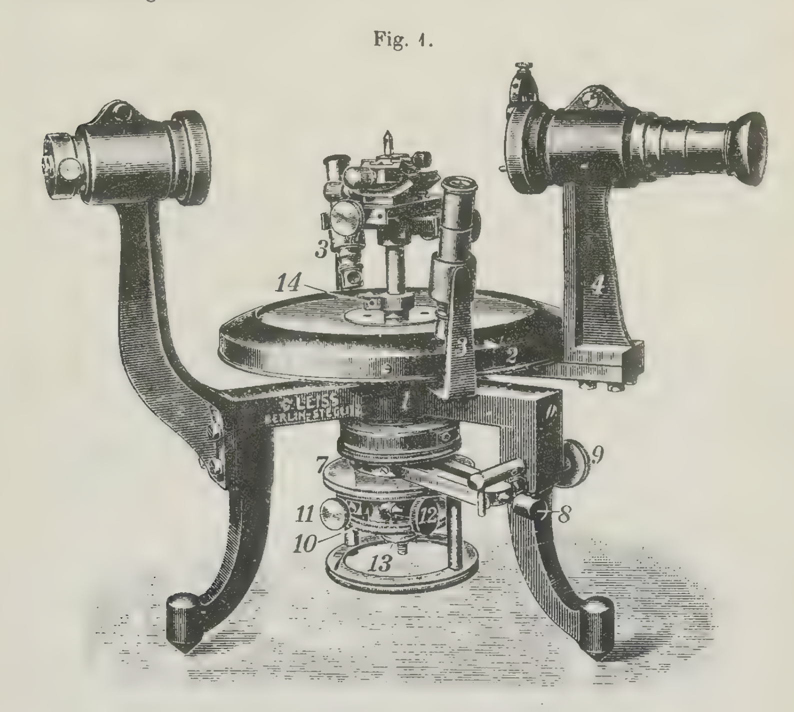
Mechanischer Aufbau (Fig. 1). Dieser erfolgte unter dem Gesichtspunkt, ein Instrument zu schaffen, dessen Achsen- und Kreissystem gleich gut für goniometrische wie für spektrometrische Arbeiten verwertbar ist. Die ausschließlich für die Messung von Kristallwinkeln bestimmten Fernrohre können ohne sonderliche Umgestaltungen durch größere Fernrohre für feinere spektrometrische Arbeiten ersetzt und der für besondere goniometrische Zwecke bestimmte Zentrier- und Justierapparat durch den bei Spektrometern üblichen

1) W. Maucher, Bildungsreihe der Mineralien, Freiberg 1914, 24.

2) M. Henglein, Krist. Beitr. zur Kenntnis der Schwerspäte des Freiberger Bergreviers, N. Jahrb. f. Min., Geol. u. Pal. 1911. Beil.-Bd. XXXII, 71—100.

Prismentisch ersetzt werden. Der Abstand zwischen den beiden Objektiven des Kollimators und des Beobachtungsfernrohres ist so groß gehalten, daß Kühl- und Erhitzungsvorrichtungen bequem eingebaut werden können. Der Teilkreis besitzt einen Durchmesser von 17 cm, so daß er je nach Bedarf für die Ablesung durch Schätzmikroskope oder Nonien eingerichtet werden kann. Bei dem Grund- oder Normalinstrument sind für die Ablesung Schätzmikroskope vorgesehen, die erfahrungsgemäß doch eine raschere und bequemere Ablesung wie die Nonien gestatten.

Fig. 1.



Reflexionsgoniometer, Gesamtansicht.

Das Achsen- und Kreissystem, sowie der Zentrier- und Justierapparat entsprechen im wesentlichen ganz dem des bekannten Fuess-Websky-schen Reflexionsgoniometers[1]). Von einer Änderung oder Umgestaltung dieser Teile des Instrumentes konnte abgesehen werden, da sie sich in langjährigem Gebrauch vorzüglich bewährt haben. In die konische Ausdrehung des Dreifußmittelstückes 1 paßt die Achse der Alhidade 2, welche entweder zwei diametral gegenüberliegende Nonien mit den zugehörigen Ableselupen oder die beiden Schätzmikroskope 3 trägt. In der hohlen Alhidadenachse sitzt die Achse des Teilkreises, in der Achse des letzteren folgt die Achse des Zentrier- und Justierapparates, und letztgenannte Achse besitzt eine zylindrische Bohrung, in welcher ein mit Geradführung versehener zylindrischer die Zentrier- und Justiervorrich-

1) M. Websky, Zeitschr. f. Krist. 4, 454, 1880. — P. Groth, Phys. Krist., 4. Aufl., S. 649, 1905. — Th. Liebisch, Grundriß d. phys. Krist., S. 13, 1891. — C. Leiss, Opt. Instr., Leipzig 1899, S. 119.

tung oder den Prismentisch tragender Stab hoch und tief gestellt werden kann. — Die Drehbewegungen, Festklemmungen und Feineinstellungen der verschiedenen Achsen geschieht wie folgt:

Alhidade: Drehung durch Anfassen am Fernrohrträger 4, Klemmung und Feinstellung durch die am hinteren Fuß angebrachten Schrauben 5 und 6 (in der Figur nicht sichtbar).

Teilkreis: Drehung durch die geränderte Scheibe 7 und Klemmung und Feinstellung durch die Schrauben 8 und 9.

Zentrierachse: Drehung durch die Scheibe 10, Klemmung und Feinstellung durch die Schrauben 11 und 12.

Hoch- und Tiefstellung der zylindrischen, den Zentrier- und Justierapparat bzw. den Prismatisch tragenden Achse durch die Schraube 13, Klemmung durch die Schraube mit vierkantigem Kopf 14 mit einem besonderen beigegebenen Schlüssel. — Auf die Anbringung einer Feinstelleinrichtung an der Drehachse der Zentrier- und Justiervorrichtung wurde Wert gelegt, man lernt diese Vervollständigung, die an keinem zu feineren Arbeiten dienendem Goniometer fehlen sollte, besonders schätzen, wenn man seine Messung der bequemeren Ablesung wegen immer von einem bestimmten Teilstrich (z. B. 0) aus vornehmen will.

Der Teilkreis ist in $\frac{1}{6}$ Grad (10′) geteilt. Bei Anwendung der Schätzmikroskope können die einzelnen Minuten direkt abgelesen und die Zehntelminute (6″) geschätzt werden. Man erreicht mit Schätzmikroskopen also eine Ablesungsgenauigkeit, die für goniometrische Arbeiten mehr als ausreichend ist und auch für die weitaus meisten Bestimmungen von Brechungsindizes vollauf genügt. — Wird Nonienablesung bevorzugt, so können die Nonien für 20″ oder 15″ Ablesungen eingerichtet werden.

Die Zentrier- und Justiervorrichtung besteht aus zwei gekreuzten ebenen Schraubschlitten und zwei ebenfalls gekreuzten durch Schrauben zu betätigenden Bogenschlitten. Die Vorrichtung ist auf das obere Ende (Normalzapfen von 6 mm) des zylindrischen Stabes aufgesteckt und durch eine Schraube festgeklemmt, so daß sie leicht gegen andere bei Goniometern häufig gebräuchliche Vorrichtungen ausgewechselt werden kann. Zum Befestigen der Kristalle werden verschiedene Tischchen mit Normalzapfen von 3 mm beigegeben, die in eine Bohrung des oberen Bogenschlittens eingesteckt und durch eine Schraube festgeklemmt werden.

Optischer Teil für goniometrische Arbeiten.

In der Erkenntnis, daß der optische Teil der bisher gebräuchlichen Reflexionsgoniometer nicht mehr dem heutigen Stand der Präzisionsoptik entspricht und das Fernrohr mit seinen verschiedenen Okularen auch eine gewisse Systemlosigkeit erkennen läßt, wurde der optische Teil von Grund auf umgestaltet. Fernrohr und Kollimator haben dadurch in jeder Hinsicht an optischer Leistungsfähigkeit gewonnen. In bezug auf Bildgüte, Sehfeldgröße und Lichtstärke ist das neue Fernrohr dem alten wesentlich überlegen. Ebenso ist die Justierung des Fernrohres und Kollimators nunmehr eine einwandfreie und bequeme geworden. — Die Objektive des Kollimators und des Fernrohres haben bei einem Öffnungsverhältnis von 1 : 3,3 eine Brennweite von 60 mm, freie Öffnung demgemäß 18 mm und sind für dieses Öffnungsverhältnis gut korrigiert. — Als Okulare kommen nur noch Kellnersche Okulare mit achromatischer Augenlinse zur Anwendung. Zur Erzielung verschiedener Vergrößerung sind 4 Okulare

mit verschiedenen Brennweiten und zwar mit **50**, **30**, **20** und **15** mm vorgesehen. Diese ergeben mit dem Objektiv ($f = 60$ mm) folgende Vergrößerungen: + 1,2; + 2; + 3 und + 4. Als schwächste Vergrößerung wurde + 1,2 deshalb gewählt, weil diese Vergrößerung in Wirklichkeit der Vergrößerung von + 1 entspricht, denn erfahrungsgemäß erscheint beim einäugigen Sehen durch Fernrohre mit der Vergrößerung + 1 das anvisierte Bild verkleinert, was allerdings für vorliegende Zwecke an und für sich belanglos wäre. Ein bildverkleinerndes Okular habe ich für die Ausrüstung des Fernrohres nicht vorgesehen, weil es, wie aus der weiter unten gegebenen Zahlentafel über die Lichtstärke hervorgeht, vollständig entbehrlich ist. Die Lichtstärke des Fernrohres bei Anwendung des schwächsten Okulares mit der Brennweite von 50 mm (V. + 1,2) ist so groß, daß sie für die Messung der überhaupt noch meßbaren lichtschwachen Kristalle vollkommen ausreicht.

Bezeichnet werden die Okulare nicht mehr in der althergebrachten Weise mit Buchstaben oder Nummern, sondern nach ihrer Brennweite, z. B. $f = 20$ mm. Aus dieser Bezeichnung ergibt sich dann sofort auch die jeweilige Fernrohrvergrößerung:

$$\frac{\text{Objektivbrennweite}}{\text{Okularbrennweite}} = \text{Vergrößerung, z. B. } \frac{60}{20} = 3.$$

Von den bisher gebräuchlichen Okularen unterscheiden sich die neuen auch dadurch, daß sie nicht mit Fadenkreuz versehen sind, sondern alle Okulare gemeinsam ein Fadenkreuz haben, welches fest in den Fernrohrtubus eingebaut ist. Der Vorteil dieser Anordnung ist ein bedeutender, denn man kann nunmehr nach Belieben von einer Vergrößerung zur anderen übergehen, ohne daß sich dadurch in der Justierung des Fernrohres das geringste ändert.

Der Einheitlichkeit halber haben die Okulare das Rohrmaß der Zeissschen Mikroskopokulare (23,25 mm)[1]. Ein rundes Maß, z. B. 25 mm wäre mir sympathischer gewesen, da aber das Maß von 23,25 mm für Okulare ein so gebräuchliches und weit verbreiteteres ist, hielt ich es für richtig, dieses Maß auch hierbei zu wählen.

Das größere Sehfeld des neuen Beobachtungsfernrohres ist insofern von Vorteil, als man bei goniometrischen Arbeiten schon früher das Lichtsignal in das Gesichtsfeld des Beobachtungsfernrohres einwandern sieht, wie es bei den bisher gebräuchlichen Fernrohren der Fall ist. Auch die höhere Lichtstärke des Beobachtungsfernrohres (in Verbindung mit dem Kollimator) ist bei der Messung kleiner Kristalle und bei größeren Kristallen mit schlecht spiegelnden Flächen als ein nicht zu unterschätzender Vorzug zu betrachten.

Nachstehende zwei Zahlentafeln geben einen Vergleich zwischen der Sehfeldgröße und Lichtstärke des alten und des neuen Fernrohres.

Altes Fernrohr.

Okular-bezeichnung	Vergr.	Sehfeld	E. P.[2] in mm	A. P.[2] in mm	Licht-stärke
a	+ 2	8°	17	8,5	72,25
b	+ 3,2	6	17	5,3	28,00
c	+ 6	3½	17	2,8	7,85
d	— 2	11½	10	—	—

1) Als Maß für die Einstechhülse des Okulars gibt Zeiss 23,3 mm an.

2) Es bedeutet: E. P. = Eintrittspupille (Objektivöffnung), A. P. = Austrittspupille.

Anmerkung zu vorstehender Zahlentafel: Bei dem Okular *a* beträgt die Lichtstärke in Wirklichkeit nur 20,25, da sich in der Ebene der Austrittspupille eine Augenblende von 4,5 mm Durchmesser befindet. Die Zahl 72,25 würde also nur bei abgeschraubter Blende Giltigkeit haben. — Bei dem bildverkleinernden Okular *d* ist die A. P. theoretisch so groß, daß sie von der Pupille des menschlichen Auges die bei altersschwachen Augen im Dunkeln bis zu 10 mm erweitert ist, nicht ausgenützt werden könnte. Es befindet sich aber im Augenort des Okulares eine Blende von 10 mm und $2\frac{1}{2}$ mm Durchmesser, durch die das Maß der Lichtstärke beim Okular *d* in beiden Fällen gegeben ist. Bei dem verkleinernden Okular *d* ist übrigens selbst bei gut spiegelnden Flächen eine Meßgenauigkeit von mehr als 2′ nicht zu erreichen.

Neues Fernrohr.

Okularbezeichnung	Vergr.	Sehfeld	E. P. in mm	A. P. in mm	Lichtstärke
$f = 50$ mm	+ 1,2	$11\frac{1}{2}^0$	18	12,5	155,25
$f = 30$ »	+ 2	$11\frac{1}{2}$	18	9	81
$f = 20$ »	+ 3	$11\frac{1}{2}$	18	6	36
$f = 15$ »	+ 4	$11\frac{1}{2}$	18	4,5	20,25

Anmerkung zu vorstehender Zahlentafel: Das Sehfeld ist bei allen vier Okularen gleich groß, weil allen Okularen eine Sehfeldblende mit Fadenkreuz gemeinsam ist. Durch Anwendung größerer Abmessungen bei den schwach vergrößernden Okularen hätte sich für diese auch das Sehfeld entsprechend — bei dem Okular $f = 50$ sogar sehr beträchtlich — erweitern lassen; ich zog aber ein einheitliches Rohrmaß bei den Okularen vor. — Die neuen Okulare sind mit einer die A. P. verkleinernden Blende nicht versehen, so daß bei voll ausgenütztem Objektiv (großen Kristallen) die oben angegebene Lichtstärke gewährleistet ist.

Justierung des Goniometers. Obwohl die Berichtigung eines Goniometers als bekannt vorausgesetzt werden kann, möchte ich doch mit Rücksicht darauf, daß bei diesem neuen Instrument das Beobachtungsfernrohr wesentlich anders wie bei den bisher gebräuchlichen Instrumenten beschaffen ist, kurz den systematischen Gang der Justierung erläutern. — Der zuverlässige Aufbau der rein mechanischen Teile — wie des Achsensystems und des Teilkreises — ist Sache des ausführenden Mechanikers. Es ist daher für den Beobachter ratsam, an diesen Teilen keine Eingriffe vorzunehmen, sondern dies dem Fachmann zu überlassen. Etwa erforderliche Berichtigungen am Fernrohr und Kollimator können indes bei diesem Instrument ohne Schwierigkeit vom Beobachter selbst ausgeführt werden.

Für den Nichtfachmann war es bekanntlich bei den bisher gebräuchlichen Goniometern nicht ganz einfach, in einigermaßen bequemer Weise eine Berichtigung oder Neujustierung des Instrumentes, die in den meisten Fällen schon

Die Austrittspupille ist als eine verkleinerte Abbildung der Objektivöffnung zu betrachten. Ihr Durchmesser ist soviel mal kleiner, als die Vergrößerungszahl des Fernrohres in dem Objektivdurchmesser der Eintrittspupille enthalten ist. Hat z. B. das Objektiv eines Fernrohres eine freie Öffnung (Durchmesser) von 18 mm und das Fernrohr eine dreimalige Vergrößerung, so ist die Austrittspupille 6 mm groß. Diese letztgenannte Zahl ins Quadrat erhoben, ergibt den in der Optik gebräuchlichen zahlenmäßigen Ausdruck für die Lichtstärke oder Helligkeit: $6 \times 6 = 36$.

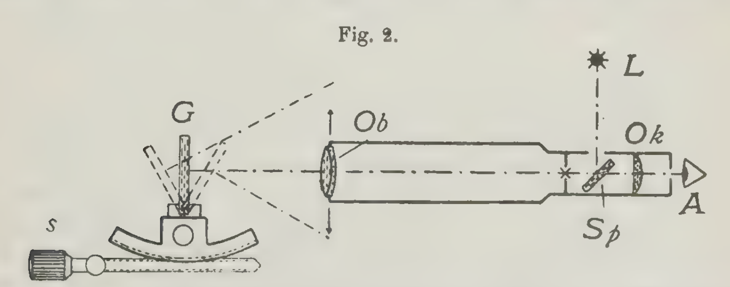
nötig war, nachdem das Instrument einen längeren Transport überstanden hatte, vorzunehmen. Bei diesem Instrument ist indes für eine außerordentlich bequeme und einfache Berichtigung Sorge getragen. Die für die Berichtigung erforderlichen und unentbehrlichen Zubehörteile, wie Planparallelspiegel und Gaußsches Okular werden jedem Instrument beigegeben. Die eigentliche Justierung am Beobachtungsfernrohr und Kollimator wird durch eine neuartige patentamtlich geschützte Einrichtung an den Objektiven vorgenommen. Sowohl das Objektiv des Kollimators, als auch das des Beobachtungsfernrohres sind in einen beweglichen Schlittenschieber eingesetzt und können mit Hilfe eines auf dem Kopf der beiden Objektive sitzenden geränderten Ringes innerhalb der erforderlichen Grenzen hoch und tief gestellt werden. Ein recht beträchtlicher Vorteil in bezug auf die Justierung gegenüber den bisherigen Goniometern besteht darin, daß man — wenn man von einer Vergrößerung zu einer anderen übergeht — sich um eine Neujustierung nicht mehr zu kümmern braucht, weil bei diesem neuen Instrument — wie bereits auf S. 619 erwähnt — für alle Okulare (einschließlich des Gaußschen Okulares) nur ein einziges gemeinsames Fadenkreuz zur Anwendung gelangt. Ist also die durch das Objektiv und das Fadenkreuz bedingte Sehlinie mit dem Gauß-Okular normal zur senkrechten Teilkreisachse gestellt, dann gilt diese Justierung für alle Okulare bzw. für alle Vergrößerungen.

Das gebrauchsfertige Instrument muß folgende Bedingungen erfüllen:

1. Das Fadenkreuz des Beobachtungsfernrohres und die Signale des Kollimators müssen in der Bildebene des zugehörigen Objektives liegen, Fernrohr und Kollimator also auf »Unendlich« eingestellt sein.
2. Die Sehlinien des Kollimators und des Fernrohres müssen senkrecht zur Umdrehungsachse stehen.
3. Die zentrierte Kante eines Kristalles oder die Spitze der beigegebenen Zentriernadel muß bei eingeschalteter Vorschlaglupe mit dem senkrechten Faden des Fadenkreuzes zusammenfallen.

Einstellung des Fadenkreuzes und der Signale in die Brennebene ihrer Objektive (Unendlichstellung). Obwohl die Einstellung des Fadenkreuzes und der Signale auf Unendlich bei Lieferung dieses Instrumentes bereits erfüllt ist und nachträglich Änderungen so gut wie ausgeschlossen sind, so sei doch im nachstehenden kurz angegeben, wie eine Nachprüfung und etwaige Berichtigung erfolgen kann. Auf die Zentrier- und Justiervorrichtung (Fig. 2)

Fig. 2.



Einstellung des Fadenkreuzes in die Bildebene des Objektives (Unendlichstellung).

wird eine für die bessere Reflexion mit sog. Oberflächenversilberung versehene planparallele Glasplatte G aufgesetzt und dieselbe nach dem Augenmaß möglichst

senkrecht zur Fernrohrachse und parallel mit einer Schraube des einen Bogenschlittens gestellt. In die Okularhülse des Beobachtungsfernrohres wird das beigegebene Gaußsche Okular eingesteckt. Das Gaußsche Okular besteht aus dem unter 45° geneigten Spiegelglasplättchen *Sp* und der Okularlinse *Ok*. Läßt man nun im mäßig dunklen Raum die von einer Lichtquelle *L* ausgesandten und von *Sp* in der Richtung der Rohrachse reflektierten Strahlen nach dem Austritt aus dem Objektiv *Ob* auf die planparallele Glasplatte *G* so auffallen, daß die gespiegelten Strahlen wieder in das Fernrohr zurückkehren, so erblickt man durch das Okular das wirkliche und das gespiegelte Fadenkreuz, vorausgesetzt, daß sich das wirkliche Fadenkreuz in der Brennebene des Objektives befindet. Ist letzteres nicht der Fall, dann muß das Fadenkreuz nach Herausziehen des Gaußschen Okulares mit Hilfe eines beigegebenen Schraubschlüssels durch Vor- oder Zurückschrauben in diejenige Stellung gebracht werden, in welcher beim Hin- und Herbewegen des Auges vor dem Okular das wirkliche und das gespiegelte Bild des Fadenkreuzes keine Parallaxe zeigt, beide Bilder also keine Veränderung ihres Ortes erfahren. Wenn — wie in Fig. 2 angenommen — die zur Beleuchtung des Fadenkreuzes dienende Lichtquelle eine künstliche ist, so kann man auch dieses parallel des Fernrohres hin- und herschieben. Auch hierbei wird sich — solange die Einstellung des wirklichen Fadenkreuzes nicht richtig ausgeführt ist — ein Hin- und Herschwanken des gespiegelten Fadenkreuzes bemerkbar machen.

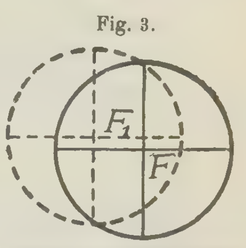
Um die Signale in die Brennebene des Kollimatorobjektives zu stellen, wird das Fernrohr dem Kollimator gegenüber gestellt und das Auszugsrohr eines jeden der Signale soweit verschoben, bis das Signal scharf und ohne Parallaxe mit dem Fadenkreuz gesehen wird. Ob Parallaxe vorhanden ist, konstatiert man wieder durch seitliches Hin- und Herbewegen des Auges vor dem Okular. Ein mit vorspringendem Zahn (Nase) versehener Klemmring sichert jedem der Signalrohre die dauernd richtige Stellung.

Normalstellung der Sehlinie des Fernrohres zur Umdrehungsachse des Kristalls. Hierbei bedient man sich wieder der durch die Fig. 2 erläuterten Anordnung. Unter Drehung der Kristallträgerachse (Scheibe 10 in Fig. 1) und unter Verschieben des zu *G* senkrecht beweglichen Bogenschlittens stellt man *G* normal zur Fernrohrachse, indem man das gespiegelte und ohne Parallaxe sichtbare Fadenkreuz mit dem direkten Fadenkreuz zur Deckung bringt. Wird nun die Kristallträgerachse mit der Glasplatte *G* um 180° gedreht und decken sich dann das gespiegelte und das wirkliche Fadenkreuz, so steht die Sehlinie des Fernrohres normal und die planparallele Glasplatte *G* parallel zur Teilkreisachse. Höhendifferenzen zwischen dem gespiegelten und dem wirklichen Fadenkreuz werden derart berichtigt, daß man die Hälfte des Betrages in der Abweichung mit dem durch einen geränderten Ring in der Höhenrichtung verstellbaren Objekt *Ob* und die andere Hälfte mit der Schraube *s* des Bogenschlittens, also durch Richtigstellung der Glasplatte *G*, ausgleicht. Hat man sich nach einigen Wiederholungen überzeugt, daß die wagerechten Arme der beiden Fadenbilder sich decken, so erfolgt die Normalstellung des Fadenkreuzes und Parallelstellung der Signale zur Umdrehungsachse. Die Arme des Fadenkreuzes stehen senkrecht zur Umdrehungsachse, wenn unter Drehung der planparallelen Glasplatte *G* der gespiegelte Horizontalfaden den wirklichen Horizontalfaden deckend bestreicht. Zeigt sich aber eine aus der Fig. 3 ersichtliche Abweichung, so ist die das Fadenkreuz tragende Gesichtsfeldblende mit Hilfe des beigegebenen Schlüssels oder das Fernrohr in seiner Rohrklemme so-

weit zu drehen, bis der gespiegelte wagerechte Faden während der Drehung der Glasplatte G und innerhalb des ganzen Sehfeldes auf dem wirklichen wagerechten Faden, ohne sich von letzteren zu entfernen, entlangstreicht.

Um die Signale (Webskyscher und gerader Spalt) parallel zur Umdrehungsachse und damit gleichzeitig parallel zu dem senkrechten Okularfaden zu stellen, sieht man durch das Fernrohr auf das Signal und dreht dessen Einschieberohr, bis Signal und senkrechter Faden sich decken oder genau parallel zueinander stehen. Mittels des auf jedem Signalrohr sitzenden Klemmringes mit vorstehendem Zahn wird das Signal in dauernd richtiger Lage erhalten.

Fig. 3.



Prüfung der Normalstellung des Fadenkreuzes.

Zentrierung der Vorschlaglupe. Bei eingeschalteter Vorschlaglupe zentriert man die Spitze einer dem Instrument beigegebenen und auf die Zentrier- und Justiervorrichtung gesteckten Nadel, bis Kante oder Spitze beim Drehen ihren Platz unverändert beibehalten, also genau in der verlängert gedachten Umdrehungsachse steht. In dieser Stellung soll sich die Spitze mit dem senkrechten Faden decken. Wenn dies nicht der Fall ist (was durch Beschädigungen und Verbiegungen des Fernrohrträgers beim Versand oder durch unvorsichtiges Auspacken geschehen kann), so bringt man die Vorschlagslupe mit den drei an deren Fassung angebrachten kleinen Berichtungsschrauben in die erforderliche Stellung.

Kollimator mit Blendeinrichtung. Für die Messung sehr kleiner oder unregelmäßiger Kristallflächen dient ein besonderer Kollimator, dessen Konstruktion sich dem von C. Pulfrich[1]) angegebenen anschließt.

Bei diesem Kollimator erfolgt die Beleuchtung des Signals nicht unmittelbar durch eine vor das Signal gesetzte Lampe, sondern durch ein besonderes Linsensystem, vor welchem sich in der zum Kristall konjugierten Ebene eine aus zwei Schieberpaaren bestehende Blende befindet. Das Bild dieser Blendeinrichtung (D. R. G. M. a.) fällt mit dem Kristall zusammen. Man vermag also mit Hilfe der Blendschieber (Kreuzblende), (wie sie bereits von Wright[2]) für sein Mikroskopattribut angewendet wurde) das auf den Kristall fallende Licht ausschließlich auf die zu messende Kristallfläche oder auf das zu messende Flächenstück zu beschränken, während alle übrigen Teile des Kristalls im Dunkeln bleiben. Der Übergang von dieser partiellen Beleuchtung zur vollen Beleuchtung und umgekehrt kann leicht durch Öffnen und entsprechendes Einengen der Kreuzblende erfolgen.

Die Beleuchtung kann mit jeder beliebigen vorgesetzten Lichtquelle oder auch durch ein mit dem Kollimatorrohr verbundenes Glühlämpchen, bei dem als Stromquelle eine gewöhnliche Taschenbatterie dient, erfolgen.

Bei Verwendung dieses Kollimators sind irgend welche besondere Blendeinrichtungen im Beobachtungsfernrohr nicht erforderlich. Da die durch die Blendeinrichtung im Kollimator vorgenommene Abblendung die gleiche Wirkung ausübt, wie die entsprechende Abblendung an dem Kristall selbst, so bleibt nur

---

1) C. Pulfrich, Winkelmanns Handbuch der Physik, 2. Aufl., Bd. VI, 1906, S. 584, ferner: Derselbe, Zeitschr. f. Instr.-Kunde, **40**, 212, 1920.

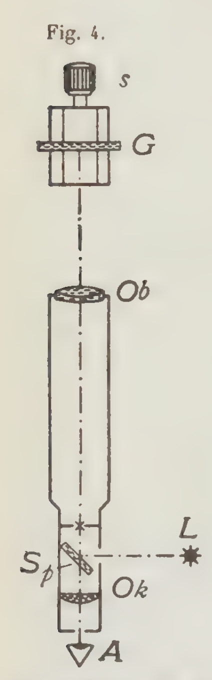
2) F. E. Wright, "The Methods of Petrographic-Microscopic Research" Washington, D. C. 1911.

die Wirkung der eingeschlossenen Kristallfläche übrig. Man beobachtet also im Gesichtsfeld des Fernrohres nur die von dieser Fläche ausgehenden Reflexe.

Optischer Teil für spektrometrische Arbeiten.

Soll das Instrument vorwiegend zu feineren spektrometrischen Arbeiten, wie z. B. zur genauen Bestimmung von Brechungsindizes nach der Minimummethode[1]) verwendet werden, so wird das Instrument mit einem größeren Beobachtungsfernrohr und größeren Kollimator mit Mikrometerspalt versehen. Beide Rohre sind durch Ringklemmen mit ihren Trägern verbunden und deshalb leicht auswechselbar. Die Objektive des Kollimators und Beobachtungsfernrohres haben bei einer Brennweite von 160 mm ein Öffnungsverhältnis von 1 : 7 und die Vergrößerung des Fernrohres beträgt mit dem beigegebenen Kellnerschen Okular von $f = 26$ mm $= +8$. — Die Trommel an der Meßschraube des Spaltes gibt 0,01 mm an.

Fig. 4.



Normalstellung der Sehlinie des Fernrohres zur senkrechten Teilkreisachse.

Für die Justierung des Instrumentes als Spektrometer gilt im wesentlichen ganz dasselbe wie beim Goniometer. Für die Aufstellung und Justierung des Prismas (Fig. 4) mögen folgende Winke gelten: Man benutzt entweder das Gaußsche Okular und stellt vermittels der Schrauben s, s^1 und s^2 des Prismatischchens das Prisma P so, daß sich die von den beiden brechenden Flächen ab und bc reflektierten Bilder des Fadenkreuzes mit dem wirklichen Fadenkreuz decken, oder stellt Kollimator und Fernrohr so zueinander, daß sie einen Winkel von etwa 90° einschließen, läßt das Spaltbild zunächst an der einen Fläche (cb) spiegeln und justiert mit den Schrauben (s und s^2) das Prismentischchen, bis sich die Mitte des Spaltbildes mit dem Kreuzungspunkt der Okularfäden schneidet; darauf dreht man das Prisma und läßt den Spalt an der zweiten Fläche (ab) spiegeln und stellt das Tischchen (Schraube s^1) so, daß wieder die Spaltmitte mit dem Fadenkreuz zusammenfällt. Ist der Spalt von einem die Mitte schneidendem Haar oder Faden durchzogen, so bringt man diesen Kreuzungspunkt mit dem Fadenkreuz zur Deckung. An den meisten Spalteinrichtungen wird es nicht nötig sein, deren Mitte noch besonders zu kennzeichnen, da dies schon durch das fast allgemein an den Spalten befindliche wegklappbare Vergleichsprisma geschehen ist. Ein über den Spalt gezogenes Haar oder Faden würde überdies

---

1) Nach der von Fraunhofer abgeleiteten Formel $n = \dfrac{\sin \frac{\delta + \varrho}{2}}{\sin \frac{\varrho}{2}}$. Es ist ϱ der rechende Winkel des Prismas, δ das Minimum der Ablenkung. — Für eine andere gebräuchliche Methode gilt die von Meyerstein abgeleitete Formel $n = \dfrac{\sin(\delta + \varrho)}{\sin \varrho}$. Hierbei sind Einfalls- oder Ausfallswinkel gleich Null, der Strahl also zur Prismenfläche senkrecht eintritt oder austritt.

die Reinigung des Spaltes, einer doch häufig erforderlichen Arbeit, beträchtlich erschweren.

Für feinere Dispersionsmessungen kann die Feinstelleinrichtung des Fernrohrträgers 4 mit Meßschraube und Teiltrommel versehen werden. Die Trommel ist in 60 Teile geteilt, so daß ein einzelner Strichteil 10″ angibt und 5″ leicht geschätzt werden können. Auf Wunsch kann aber die Teiltrommel auch in 120 Teile mit direkter Ablesung von 5″ geteilt werden. In den weitaus meisten Fällen wird aber eine Ablesung von 10″ genügen.

Fig. 5.

Günstigste Aufstellung des Prismas auf dem Prismatisch. Der angedeutete Strahl durchläuft das Prisma im Minimum der Ablenkung.

Bei Messungen dieser Art ist eine mindestens 6—8malige Fernrohrvergrößerung erforderlich. Es kann also hierfür nur das speziell für spektrometrische Zwecke bestimmte Fernrohr Verwendung finden.

XXXIII. Auszüge.

Besprechungen von **P. Niggli** unter Mitwirkung von **K. Faesy**.

(Fortsetzung.)

Mit 1 Textfigur.

Silikate von Tonerde und seltenen Erden. Einfache Titanate, Titanzirkonsilikate usw.

$Al_2O_3 \cdot SiO_2$. Sillimanit.

Von den drei Modifikationen der Substanz Al_2SiO_5 ist nur Sillimanit bis jetzt synthetisch dargestellt worden. Er bildet sich aus dem Schmelzfluß gleicher oder ähnlicher Zusammensetzung. (G. A. Rankin, Z. f. Anorg. Chemie **92** [1915], S. 213—296.) Dichte = 3,03. Schmelzpunkt 1816° ± 10°. Härte = 6—7. Spaltbar ∥ (100) deutlich. Optisch +, schwach doppelbrechend

$$\left.\begin{array}{lll} \text{mit } n_\alpha & (Na\text{-Licht}) & = 1,638 \pm 0,003 \\ n_\beta & \text{»} & = 1,642 \pm 0,003 \\ n_\gamma & \text{»} & = 1,653 \pm 0,003 \end{array}\right\} \text{niedriger als bei natürlichem Sillimanit.}$$

Achsenwinkel nicht groß. $b = n_\alpha$, $c = n_\gamma$.

Derartig synthetisch dargestellter Sillimanit tritt in feinkörnigen bis faserigen und lattenförmigen Individuen auf, die oft dichte parallele Gruppen bilden. Die Querschnitte der Fasern besitzen rechteckigen Umriß, die Auslöschung geht parallel den Diagonalen. Im Mittelpunkt fast jedes Schnittes ist ein kleiner Einschluß, meist in Form eines den Seiten parallelen Kreuzes, vorhanden. Auch andere isotrope gasartige Einschlüsse mit n um 1,530. Vielleicht ist Sillimanit bei seinem Schmelzpunkt instabil und zerfällt in Al_2O_3 + Schmelze. Die Temperatur dieses Zerfalles würde über 1800° liegen.

Auf aluminothermischem Weg stellte W. Eitel (Z. f. anorg. Chemie **88**, 1914, S. 173—184) ebenfalls Sillimanit her. Dichte = 3,10—3,15. Optisch + · $2E$ = 65—70° in weißem Licht. V bestimmt aus $2H$ mit mittlerem Fehler von $\pm\frac{1}{2}°$.

λ	$2H$	$2V$ (ber.)
C	47°	43°
D	46½	42½
F	46	41½
G	43	39

Nach der Einbettungsmethode wurden bestimmt:

λ in $\mu\mu$	n_α	n_β	n_γ	$n_\gamma - n_\alpha$	$n_\gamma - n_\beta$	$n_\beta - n_\alpha$
630—660	1,643	1,644	1,659	0,016	0,015	0,001
589	1,648	1,652	1,664	0,016	0,012	0,004
480—500	1,667	1,670	1,681	0,014	0,011	0,003
430—450	1,686	1,688	1,699	0,013	0,011	0,002

Die direkte Messung der Doppelbrechung nach Berek ergab:

$$n_\gamma - n_\alpha = 0{,}0183 \pm 0{,}0005; \quad n_\beta - n_\alpha = 0{,}0035 \pm 0{,}0001.$$

Im weißen Licht stellt sich die Abhängigkeit des Achsenwinkels von der Temperatur wie folgt dar:

t Cels.°	15	20	30	40	50	60	70	80	90	100
$2E$	$67\frac{1}{2}°$	$66\frac{1}{2}°$	$62\frac{1}{2}°$	$60\frac{1}{2}°$	$55\frac{1}{2}°$	55°	53°	$52\frac{1}{2}°$	$51\frac{1}{2}$	$50\frac{1}{4}°$.

(An natürlichen Kristallen hatte Des Cloizeaux eine geringe Zunahme bei steigender Temperatur festgestellt.)

Rhombisch mit der Orientierung $a = n_\beta$, $b = n_\alpha$, $c = n_\gamma$. Stark pleochroitisch wohl wegen geringen, analytisch festgestellten Fe- und Ti-Gehaltes. n_γ schön blau mit Stich ins Grünliche, n_α und n_β farblos.

Habitus prismatisch, bald von {230}, bald von {110} begrenzt. Auf Basisschnitten diagonale Auslöschung im Winkel von 45—48° zu {230} oder 55° zu {110}.

Als Edelstein verwendeten Sillimanit (Fibrolith) aus den Korundminen von Mogok Oberbirma beschrieb L. J. Spencer (Mineral. Mag. XIX [1920] S. 107—112). Dichte 3,25. Farbe: blaß sapphirblau; klar und durchsichtig. Härte $7\frac{1}{2}$.

Aufstellung so, daß spaltbar ‖ (010). Dann Pleochroismus:

$a = n_\alpha$ = sehr blaßgelblich, $b = n_\beta$ = farblos, mit Stich ins Grüne, $c = n_\gamma$ = sapphirblau.

λ	n_α	n_β	n_γ	$n_\gamma - n_\alpha$	$n_\beta - n_\alpha$
Li	1,6544	1,6557	1,6743	0,0199	0,0013
Na	1,6584	1,6596	1,6789	0,0205	0,0012
Tl	1,6614	1,6625	1,6821	0,0207	0,0011
Tl—Li	0,0070	0,0068	0,0078	0,0008	— 0,0002

Achsenebene ‖ Spaltbarkeit. Optisch +.
Achsenwinkel.

λ	$2E$	$2V$ (ber. aus $2E$)	$2V$ (ber. aus n_α, n_β, n_γ)
Li	52° 25′	30° 56′	30° 12′
Na	52 2	30 39	28 2
Tl	51 12	30 8	27 2
Dispersion *Li—Tl*	1° 13′	0° 48′	

In der gleichen Arbeit werden Sillimanite von blaß-blauer Farbe und von gleichem Pleochroismus von Ceylon beschrieben.

Formen $b\{010\}$, $m\{110\}$, $l\{450\}$, $d\{011\}$. Angenäherte Messungen ergaben:

	gem.	ber.
$\{010\}:\{110\}$	$= 45^\circ 46'$*	
$\{010\}:\{450\}$	$= 39\ 38$	$39^\circ 25'$
$\{010\}:\{011\}$	$= 36\ 48$ *	

Daraus $a:b:c = 0{,}97:1:1{,}34$. Unter Annahme dieses Achsenverhältnisses wird die von E. Taubert (Centralbl. f. Min. [1906], S. 372) als (052) genommene Terminalfläche zu (043).

Natürliche Ätzfiguren auf (010) lang spindelförmig, auf den Prismenflächen längliche vierseitige Grübchen.

Andere geätzte Kristalle von Ceylon sind blaßgraugrün, kurzprismatisch. Dichte = 3,25. Hoher Grad von Schiller bedingt durch faserige Einschlüsse. (Fibrolith-Katzenauge.) Weniger pleochroitisch.

$Al_2O_3 . SiO_2$ Andalusit.

Ein Andalusit aus einem Pegmatitblock westlich Talpia, Tammela (Finnland) besitzt nach E. Mäkinen (Bull. Com. Géol. de Finlande Nr. 35, 1913. Analytiker H. Petra) folgende Zusammensetzung:

$SiO_2 = 37{,}9$; $Al_2O_3 = 60{,}6$; $CaO = 0{,}1$; Glühverlust 1,2; Spuren von Fe_2O_3 und Mn_2O_3; Summe 99,8. Farbe = braunrot. $n_\alpha = 1{,}6290$; $n_\beta = 1{,}6328$; $n_\gamma = 1{,}6390$; $2V = 83^\circ 06'$; $\varrho < v$.

Dichte = 3,118. Stengel in Quarz und Feldspat mit $\{001\}$, $\{110\}$, $\{010\}$, $\{011\}$ und $\{101\}$.

In einem Quarz-Glimmergestein von Orijärvi finden sich nach P. Eskola (Bull. Com. Géol. de Finlande Nr. 40, 1914) gut ausgebildete, bis 10 cm lange blaßrote Andalusitkristalle mit deutlicher Spaltbarkeit nach $\{110\}$ und den vorherrschenden Formen $\{110\} = 89^\circ 19' - 89^\circ 25'$ und $\{001\}$. Untergeordnet treten horizontale Prismen und Bipyramiden auf. Optisch negativ. Nach der Prismenmethode wurden bestimmt (Na-Licht):

$n_\alpha = a = 1{,}6348$; $n_\beta = b = 1{,}6403$; $n_\gamma = c = 1{,}6443$. $2V$ gem. $= 82^\circ 50'$, ber. $80^\circ 34'$.

Ein neues Vorkommnis von hell- oder dunkel-pfirsichblütenrotem Andalusit machte H. P. Cornelius (Centralbl. f. Min. [1921] S. 290—293) bekannt. Es liegt in der vorarlbergischen Ferwallgruppe nahe der Reutlinger Hütte und gehört geologisch zum Silvrettamassiv. Die Andalusite bilden Prismen von oft mehreren Zentimeter Länge mit $\{110\}$ und $\{001\}$ und sind wohl auf »hydrothermalem« Wege gebildet worden.

$(Al, Fe, Mn)_2O_3 . (Si, Ti)O_2$. Viridin.

Der von G. Klemm (Notizbl. Ver. f. Erdkunde und d. geol. L.-A., Darmstadt [4] 1911, S. 4—13) als eisen- und manganhaltiger Andalusit beschriebene Viridin aus einem schiefrigen Hornfels vom Lindenbergsweg südlich Darmstadt wurde von E. A. Wülfing (Sitzber. Heidelberg. Akad. d. Wiss., Math.-nat. Kl. Abt. A, [1917] 12. Abhandl.) erneut untersucht. Dabei ergab sich Übereinstimmung mit dem von H. Bäckström (Geol. Fören i Stockholm Förh. 18, 1896, S. 386—389) beschriebenen Mangananandalusit von Vestana in Schweden.

Beide zeigen eine andere optische Orientierung als der Andalusit, so daß der neue Name Viridin (Klemm) vorzuziehen ist.

Wülfing vergleicht die Eigenschaften mit denen des gewöhnlichen roten und denen eines selteneren brasilianischen, grüngelben Andalusites.

	Dichte	Härte	Optische Orientierung	$n_\alpha (Na)$	$n_\beta (Na)$	$n_\gamma (Na)$	$2V$	Disp
Viridin	3,220 (3,205; 3,220)	$6\frac{1}{2}$	$a = n_\alpha$, $b = n_\beta$, $c = n_\gamma$	1,662 hellgelb	1,671 grasgrün	1,691 dunkelgelb	$+71° \pm 2°$	$\varrho < v$
Roter Andalusit	3,154	$7\frac{1}{2}$	$a = n_\gamma$, $b = n_\beta$, $c = n_\alpha$	1,633 olivengrün	1,639 ölgrün	1,644 blutrot	$-84°$	$\varrho < v$
Grüngelber Andalusit	3,162	$7\frac{1}{2}$	$a = n_\gamma$, $b = n_\beta$, $c = n_\alpha$	1,640 grünlichgelb	1,644 tiefgrün	1,647 gelb	$-85°$	$\varrho < v$

Der Pleochroismus des Viridins bezieht sich auf Dünnschliffpräparate, derjenige der Andalusite auf dicke Platten. Im Falle des Viridins ist die Absorption $n_\alpha < n_\beta > n_\gamma$, beim roten Andalusit herrscht $n_\gamma < n_\beta < n_\alpha$, beim grüngelben $n_\gamma < n_\beta > n_\alpha$. Im *Na*-Licht wird für Viridin: $n_\gamma - n_\beta = 0{,}020$, $n_\beta - n_\alpha = 0{,}009$. In Übereinstimmung mit dem Andalusit besitzt Viridin vermutlich rhombisches Kristallsystem mit $\{110\}$ als guter Spaltbarkeit. Chemische Zusammensetzung:

	SiO_2	TiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	Mn_2O_3	CaO	Summe
Viridin Vestana nach Santesson	36,72	—	56,99	—	6,91	Spur	100,62
Viridin Darmstadt nach Dittrich	35,30	1,04	55,52	4,16	4,77	—	100,79

Topas.

An Topas von Mino, Japan, wurden im homogenen elektrischen Feld für $\lambda = \infty$ von R. Fellinger die Dielektrizitätskonstanten neu bestimmt. (Ann. d. Physik [4] **60** [1919] S. 181—195).

Es ist $\varepsilon n_\alpha = 6{,}2611$; $\varepsilon n_\beta = 6{,}5357$; $\varepsilon n_\gamma = 6{,}4412$.

In der Zusammenstellung auf S. 195 steht statt $\varepsilon n_\alpha = 6{,}2611$ der Wert $\varepsilon n_\alpha = 6{,}2512$. Andere Werte erhielten Th. Liebisch und H. Rubens (Sitzber. Preuß. Akad. d. Wiss. XLVIII [1919] S. 876—900) für Topas von Alabaschka, aus dem Reflexionsvermögen für langwellige Quecksilberdampfstrahlung nach der Fresnelschen Formel berechnet:

Schwingungsrichtung des elektr. Vektors	D für $\lambda = 300\,\mu$ ber.	D für $\lambda = \infty$ beob.
n_α	7,4	6,7
n_β	7,3	6,7
n_γ	6,7	6,3

Diese Zahlen stimmen gut mit älteren von W. Schmidt (Wied. Ann. 9 [1902] S. 919—937). Für alle drei Schwingungsrichtungen zeigt das Reflexionsvermögen zwischen $\lambda = 22\,\mu$ und $83\,\mu$ eine Abnahme. Von da ab ist wieder ein Ansteigen bemerkbar. Jenseits $\lambda = 50\,\mu$, nach längeren Wellen hin, ist die Doppelbrechung sehr gering.

Nach der bei der Besprechung der Feldspäte (Bd. 57) zu erwähnenden neuen Methode hat Rosiwal auch die Härte des Topases untersucht. Absolute Härte, Reibungskoeffizient und Verhältnis zur Quarzbasishärte = 100 werden wie folgt angegeben.

	Absol. Härte mkg	Reibungskoeff.	Relativhärte
(110)	6280	0,241	119,6
(001)	4550	0,244	86,7

Den pneumatolytischen Topas von Amerika bei Penig im sächsischen Granulitgebirge hat H. Grandinger (Diss. Leipzig [1919]) einer eingehende Untersuchung unterworfen. Neben größeren Einzelkristallen der Drusenwandungen kommen für die kristallographische Untersuchung noch kleinere, den Topasfels zusammensetzende Gesteinstopase in Betracht. Die Farbe ist lichtgrün, die Klarheit und Durchsichtigkeit wird oft durch Ätzeindrücke beeinträchtigt. Der Habitus der Einzeltopase ist ähnlich dem der Laspeyresschen Unsymmetrie zweiter Art. Die Kristalle sind nach c säulig mit vorherrschendem $y = \{021\}$. Daneben sind formgebend $M\{110\}$, $l\{120\}$. Singulär tritt in der Prismenzone noch $g\{130\}$ auf, $\{001\}$ vielleicht zum Teil nur angeätzt. Mannigfaltiger sind die Gesteinstopase. $\{010\}$, $\{011\}$, $\{111\}$, $\{112\}$, $\{113\}$, $\{101\}$, $\{103\}$ treten neben den genannten Formen auf. In der Vertikalzone ist die Rangordnung etwa gegeben durch $\{120\}$, $\{110\}$, $\{130\}$, $\{010\}$. $\{021\}$ büßt durch $\{011\}$ etwas an Bedeutung ein. Die Basis wechselt in ihrer Größe stark. $\{112\}$, $\{113\}$ oder $\{111\}$, $\{112\}$, $\{113\}$ ist die normale Reihenfolge für die Bipyramiden der Grundreihe. Glänzende Oberflächen und allseitig scharfe Kanten kommen $\{021\}$, $\{110\}$, $\{120\}$, $\{130\}$, $\{010\}$, $\{111\}$ zu. Drusig bis grob drusig mit verrundeten Kanten sind $\{101\}$, $\{001\}$, $\{103\}$, $\{113\}$. Oft unregelmäßige Furchen besitzt $\{112\}$, und $\{011\}$ ist $\parallel$ $\{100\}$ ebenfalls furchig gestreift. Letzteres hat gegen $\{021\}$ scharfe Kanten, nach oben verrundete.

$\{110\}$ und $\{120\}$ sind durch vertikale Streifung ausgezeichnet. Die Reflexe dieser Vizinalen liegen von denen für $\{110\}$ und $\{120\}$ ausgehend zwischen (110) und (120) bzw. $(\bar{1}10)$ und $(\bar{1}20)$ usw. Eine nähere Untersuchung zeigt, daß die den Formen $\{110\}$ und $\{120\}$ entsprechenden Hauptreflexe von zahlreichen zwischen den Vizinalen liegenden glatten Streifen geliefert werden. Die Vizinalen selbst sind gestreift und oft gewölbt.

Vermutlich beteiligen sich auch daran wieder feinere Hauptstreifen. Der Aufbau ist also ein treppenartiger mit Vizinalen 1. und 2. Ordnung. Eine weitere Eigentümlichkeit sind als Rundtreppen beschriebene Gebilde.

Ätzgrübchen, Ätzhügel und Ätzkanäle sind an den Einzelkristallen gut ausgebildet. Sie werden eingehend beschrieben. Ätzgrübchen sind besonders auf $\{021\}$, $\{110\}$, $\{120\}$, $\{130\}$, Ätzhügel an den Kristallenden entwickelt.

Aus den drei Mittelwerten:

$$(110):(1\bar{1}0) = 55^\circ 42{,}8' \pm 0{,}1'; \quad (120):(\bar{1}20) = 86^\circ 48{,}8' \pm 0{,}1';$$
$$(110):(120) = 18^\circ 44{,}0' \pm 0{,}1'$$

wurde berechnet $a:b = 0{,}52857:1$.

Weniger genau konnte $b:c$ bestimmt werden aus:

(021) : (010) = 27° 39,5′ ± 0,5′. Es wird zu 1 : 0,9541.

Ein analysierter Topas mit SiO_2 = 32,03; Al_2O_3 = 56,25; CaO = 0,10; Alkalien = 0,39; F_2 = 19,47; H_2O = 0,73 ber. und dem spezifischen Gewicht 3,568 ergab folgende optische Daten (Prismenmethode):

$$n_\alpha = 1{,}61207;\ n_\beta = 1{,}61472;\ n_\gamma = 1{,}62154;\ n_\gamma - n_\alpha = 0{,}00947;$$
$$2E = 117^\circ 46';\ 2V(\text{berechnet}) = 64^\circ 2'.$$

Die Dispersion geht aus folgenden Daten hervor:

$\lambda_{\mu\mu}$	n_α	n_β	n_γ
705,6	1,60853	1,61117	1,61802
447,2	1,62040	1,62301	1,62988

Die optischen Verhältnisse passen hinsichtlich des Chemismus gut in die Penfieldsche Reihe (diese Zeitschrift Bd. **23** [1894] S. 321 ff.).

Topas von Tokowaia, Ural, beschrieb R. Ch. Sabot (Étude cristallographique et optique d'un certain nombre de Minéraux des Pegmatites de Madagascar et de Minéraux de l'Oural. Thèse No. 519, Genève [1914]).

Der Rosatopas ist ∥ c stark gestreift und terminal schlecht begrenzt. Härte 8, Dichte 3,3489.

Formen {110}, {120}, {112}, {123}, {113}, {011}, {001}.

$a:b:c$ wird berechnet zu 0,5285 : 1 : 0,9539. Die Pyramidenflächenwinkel stimmen damit nicht sehr gut überein. Eine Reihe Vizinalflächen sind vorhanden. Sie wurden gemessen und in eine gnomonische Projektion eingetragen. Die wichtigsten Zonen sind [$11\bar{1}$], [$\bar{1}11$], [$1\bar{1}1$], [$\bar{1}\bar{1}\bar{1}$], [$1\bar{1}0$], [$\bar{1}\bar{1}0$], [$60\bar{2}$], [602]; dann kommen [$0\bar{3}\bar{2}$], [$0\bar{3}2$], [$0\bar{2}\bar{1}$], [$0\bar{2}1$], [$3\bar{1}0$], [$\bar{3}\bar{1}0$]. Opt. Achenebene ∥ (010). Optisch +.

λ	n_α	n_β	n_γ	$2E$	$2V$ beob.	$2V$ ber.
Li	1,6270	1,6287	1,6362	85° 10′	49° 6′	50° 55′
Na	1,6293	1,6308	1,6379	84 50	48 52′	49 22
Tl	1,6314	1,6328	1,6396	84 34	48 40	48 49

Topas in Greisen von Joachimstal mit {110}, {120}, {021}, {001}, {111} hat F. Berwerth (Tsch. Min. petr. Mitt. **34** [1916]) beschrieben.

Die Ätzfiguren an Brasilianer Topas studierte A. P. Honess (Am. Min. vol. **6** [1921] S. 71—77).

Die künstlichen Ätzfiguren auf {110}, {120}, {010}, {221}, {111}, {201}, {041}, {001} zeigten holoedrische Symmetrie.

Von dem auch in unserer Zeitschrift beschriebenen Topasvorkommen von Villa do Bom Jesus dos Meiras liegen weitere Angaben von P. Siedel (N. J. f. Min. BB. XXXVIII [1915] S. 759—804) vor.

Es wurden folgende Formen beobachtet:

Typus I. Kristalle mit großer glänzender Basis:

{001}, {010}, {110}, {120}, {11.18.0}, {011}, {021} blaßrötlichgelb, ferner dazu an einem rötlichgelben Kristall {13.15.0} neu, {570} neu, {230}, {580}, {470}, {112}, {113}.

Typus II. Ohne Basis, {011} herrscht vor.

{010}, {110}, {560}, {7.13.0}, {120}, {13.14.0} neu, {10.11.0}, {15.17.0} neu, {790}, {13.18.0} neu, {8.13.0}, {011}, {101}, {111}.

Typus III ohne Basis, mit gleichmäßig entwickelten Kopfflächen.

Hier sind nicht die Prismen zwischen (110) und (120), sondern zwischen (010) und (120) bevorzugt.

Formen: {010}, {110}, {120}, {250}, {130}, {140}, {450}, {4·11·0}, {4·13·0}, {3.10.0}, {5.17.0}, {270}, {011}, {0.16.13} neu, {043}, {032}, {085} neu, {0.17.10}, {021}, {010}, {229} neu, {114}, {227}, {113}, {7.7.17} neu, {449} neu, {1·12}, {7.7.13}, {335}, {223}, {111}, {131}.

Die unterstrichenen Formen treten an allen drei hierher gehörigen, untersuchten Kristallen auf, die andern Formen vereinzelt.

Abbildungen und Winkelwerte im Original.

Topas von Minas Geraës, Brasilien, untersuchten V. Goldschmidt und V. Rosický (Beiträge zur Kristallographie und Mineralogie, herausgegeben von V. Goldschmidt, I [1914—1918], S. 71—77). An 64 farblosen, wasserhellen Kristallen wurden insgesamt folgende 28 Formen gefunden:

c{001}, *b*{010}, *N*{210}, *M*{110}, *m*{230}, *l*{120}, *π*{250}, *g*{130}, *n*{140}, *f*{011}, *W*:{043}, *y*{021}, *w*{041}, *w**:{061}, *h*{103}, *d*{101}, *ε*{114}, *i*{113} *u*{112}, *a*{223}, *o**:{445}, *o*{111}, *r*{121}, *ι*{131}, *v*{122}, *Ψ*{132}, α{152}, *x*{123}. Die zwei mit * bezeichneten Formen sind für Topas neu. Die meisten Kristalle waren allseitig entwickelt. Trotz reicher Entwicklung der Zone [001] sind die Kristalle nicht säulig, sondern dicktafelig nach *c*, domatisch nach *f*, *y* (selten *d*), pyramidal oder ungefähr isometrisch.

Es wurde für die neuen Formen gefunden (Berechnung nach $a : b : c = 0{,}5285 : 1 : 0{,}9539$):

Form	Zahl der Messungen	Mittel φ beob.	Mittel ϱ beob.	φ ber.	ϱ ber.
043	sechsmal an 5 Kristallen	0°	51° 50′	0°	51° 49′
061	viermal an 4 Kristallen	0° 01′	80 07	0	80 05

Im folgenden seien einige interessante Kombinationen zusammengestellt (teils Figuren im Original):

Nr.	Herrschende Formen	Mittlere Formen, wichtig aber nicht dominierend	Untergeordnete Formen, kleine Flächenentwicklung	Kristalldimensionen in mm
1	*cy* oben, *cuo* unten	*l*, *u* oben, *o* unten	*bgMm*, *o* oben, *vxrΨ* unten	16 : 16 : 8
2	*Ml*, *y* oben, *ou* unten	*b*, *fuo* oben, *dx* unten	*cidιr* oben klein	8 : 13 : 18
3	*bM*, *oy* oben, *ou* unten	*Ng*, *f* oben, *fdyx* unten	*nl*, *uxrvι* oben, *rv* unten	14 : 20 : 28
4	*lM*, *c* oben, *c* unten	*blN*, *fydixo* oben, *yi* unten	*gnπm*, *uvrw*:*h* oben, *ux* unten	14 : 14 : 11
5	*M*, *uo* oben, *cy* unten	*bln*, *yi* oben, *iox* unten	*gπ*, *xrfW*: oben, *vrd* unten	14 : 10 : 15

Nr.	Herrschende Formen	Mittlere Formen, wichtig aber nicht dominierend	Untergeordnete Formen, kleine Flächenentwicklung	Kristalldimensionen in mm
6	*oyf* oben —	*glN*, — *fyu* unten	*rvxua* : *ιΨd* oben, *drι* unten	9 : 14 : 18
7	*Ml*, *fy* oben, *fo* unten	*gN*, *o* oben —	*nπ*, *uxW* : *w* : oben, *W*: *ryduxvΨ* unten	8 : 8 : 12
8	*N*, *d* oben, *yu* unten	*bM*, *fo* oben, *xoi* unten	*πlg*, *uri* oben, *fdrvι* unten	10 : 22 : 24
9	*cf*	*Myxiu*	*nlgbεorι*	
10	*y* oben, *y* unten	*bgMl*, *fo* oben, *fuo* unten	*uxviW*: oben, *x* unten	15 : 10 : 17
11	*lg*, *dx* oben, *y* unten	*iuo* oben, *fio* unten	*bM*, *a* : *vrε* oben, *xvr* unten	11 : 16 : 21
12	*glM*, *o* oben, *fo* unten	*bN*, *udx* oben, *yu* unten	*m*, *a* : *ivyfΨr* oben, *dvrι* unten	9 : 15 : 18
13	*M*, *o* oben, *y* unten	*Ng*, *fyud* oben, *do* unten	*bl*, *rvxιww* : *aΨo*: oben, *uvrf* unten	8 : 13 : 20
14	*M*, *ydi* oben, *o* unten	*n*, *o* oben, *yfduiv* unten	*l*, *hfxvrua*: oben, *x* unten	10 : 13 : 12
15	*M*, *xco* oben, *u* unten	*lg*, *iu* oben, *if* unten	*nb*, *fyvrW*: oben, *yxv* unten	24 : 16 : 10
16	*gM*, — *fi* unten	*yoi* oben, *yu* unten	*bn*, *fuvrιΨa*: oben, *doxvr* unten	10 : 16 : 18
17	*N*, *o* oben, *do* unten	*M*, *yduv* oben, *fyur* unten	*bg*, *fx* oben, *ww* : *xvι* unten	9 : 22 : 18
18	*N*, *ydo* oben, *fy*(*o*) unten	*bn*, *fx* oben, *o* unten	*Mlg*, *hua* : *vr* oben, *ua* : *vrΨιx* unten	13 : 13 : 19
19	*M*	*gcfdu*	*πNW* : *hεoxv*	13 : 19 : 13

Über Verwachsungen von Topas und Granat handeln zwei Arbeilen von L. Cahn, V. Goldschmidt und R. Schröder in den Beiträgen zur Krist. u. Min., Heidelberg [1919] II, S. 7—17.

Der Granat hat die Form {112}. Die Topase liegen mit ihren *b*-Flächen parallel {112}-Flächen des Grantes.

Die Kanten [001] der einen Topaskriställchen T_1 gehen parallel den Schnittkanten (112) : (111) = [*qp*] des Granates. Andere Topaskriställchen T_2, T_3 stehen zu diesen in Zwillingsstellung nach {101} des Topas.

Die Deckflächen und Deckzonen zwischen Granat und Topas sind in der Goldschmidtschen Symbolbezeichnung:

	Deckfläche			Deckzone		
	Topas		Granat	Topas		Granat
Für T_1	*b*	mit	*q*	[*blM*]	mit	[*qcqpda*]
	c	mit	*d*	[*byc*]	mit	[*qdqd*]
Für $T_2 T_3$	*b*	mit	*q*	[*blM*]	mit	[*qq*]
	d	mit	*d*	[*bod*]	mit	[*qdqd*]

Silikat von Scandium mit anderen seltenen Erden. Bazzit.

Kristalle eines hellbläulichen Minerals vom spezifischen Gewicht 2,80, sitzend auf Quarz und rotem Orthoklas und vergesellschaftet mit Muskowit, Laumontit und Albit in Drusen von Baveno, Oberitalien, beschrieb E. Artini (Rend. Accad. dei Lincei (5) 24 [1915], S. 313—319).

Härte $6\frac{1}{2}$. Kristallsystem = hexagonal. Säulchen bis Nadeln mit glänzender Basis. Optisch einachsig negativ:

$$\omega = \text{blaßgrünlichgelb, fast farblos,} \quad \varepsilon = \text{tiefhimmelblau.}$$

Im Kern $\varepsilon = 1{,}608$, $\omega = 1{,}626$; in der Hülle $\varepsilon = 1{,}602$, $\omega = 1{,}623$ für *Na*-Licht. Nach qualitativer Analyse ein Silikat von Sc. und anderen seltenen Erden mit Eisen und etwas Natrium.

Thortveitit.

Thortveitit von Madagaskar beschrieb A. Lacroix (C. R. Ac. Sc. Paris [1920], vol. 171, S. 421—423).

Er kommt mit Monazit, Ilmenorutil, Beryll usw. in Pegmatit von Befanomo bei Ankazobé vor.

Dichte = 3,55. Farbe grünlichgelb. Symmetrie rhombisch. Prismatische (Winkel um 107°) Kristalle bis 10 cm lang und 3 cm breit. {110} vertikal gestreift, ohne Endflächen. Skandiumsilikat mit Yttrium und Neoyttrium neben *Zr*, *Al*, *Ti* nach spektroskopischen Befunden.

Polysynthetische Zwillinge und Absonderung nach {110}, auch {105} und {106}.

Achsenebene ∥ (010). Negativ $2V = 60—70°$.

$$n_\alpha = 1{,}75, \qquad n_\gamma = 1{,}80.$$

Beckelith.

An diesem *Ce-La-Di-Ca*-Silikat bestimmte St. Kreutz (Rozprawy Wydz. mat. przyr. Akad. Wiss. Krakau 54, Ser. A [1915], S. 227—231) für $\lambda = 700$, *D* und 486 den Brechungsindex.

$$n_{700} = 1{,}803, \qquad n_D = 1{,}812, \qquad n_{486} = 1{,}831.$$

Tschewkinit.

Tschewkinit (Silikotitanat von *Ce*, *La*, *Di*) von Ifasina bei Torendrika, Madagaskar, beschrieb H. Ungemach (Bull. Soc. fr. Min. 39 [1916], S. 5—38).

Gute Kristalle gestatteten Messungen.

$$(001):(111) = 35°50', \qquad (110):(\bar{1}10) = 94°32'.$$

$$a:b:c \text{ (rhombisch)} = 0{,}9238 : 1 : 0{,}4900.$$

Daraus berechnet (101) : (111) = 23° 25′ statt gefunden 23° 29′.
Ferner

	gem.	ber.
(520) : (010)	70° 13′	69° 44′
(720) : (010)	75 33	75 13

Ein neues Mineral, das vermutlich ebenfalls Tschewkinit ist, hat G. Tschernik (Bull. Acad. Sc. St.-Petersb. [1913], S. 163—174, 365—376, 721—732, 1029 bis 1041, und [1914], S. 41—51) beschrieben.

Es handelt sich um ein Geröll der Dichte 4,68 und Härte $5\frac{1}{2}$; oberflächlich grauschwarz, auf dem Bruch sammetschwarz.

Orthoklas ist darin eingeschlossen.

Analyse: $SiO_2 = 23{,}73$, $TiO_2 = 19{,}55$, $ZrO_2 = 3{,}42$, $ThO_2 = 2{,}61$, $Ce_2O_3 = 33{,}35$, $Y_2O_3 = 1{,}56$, $Al_2O_3 = 0{,}58$, $Fe_2O_3 = 3{,}07$, $FeO = 6{,}07$, $MnO = 2{,}00$, $CaO = 2{,}91$, $MgO = 0{,}12$, $BeO = 0{,}04$, H_2O-Spuren, Summe 99,01.

Daraus ergibt sich, wenn nur die vorwaltenden Gemengteile berücksichtigt werden, $6\{Ce_2O_3.(SiO_2)_3\} + Fe_2O_3.(SiO_2)_3 + 6\{FeO.(TiO_2)\} + 3\{CaO.(TiO_2)\} + 2\{ZrO_2.(TiO_2)_2\}$.

Unter den Ceriterden kommen ca. 75% auf Ceroxydul, ca. 15% auf Lanthanoxyde, ca. 10% zu ungefähr gleichen Teilen auf die Komponenten des Didyms. Unter den Yttermetallen finden sich ca. 80% Y, die übrigen 20% müssen auf die Erden mit Absorptionsspektrum bezogen werden.

Cer-Lanthansilikat mit F und $(OH)_2$. Törnebohmit.

P. Geijer (Sveriges Geol. Unders. Årsbok 14 [1920], Nr. 6) hat die Cermineralien von Bastnäs, Schweden, einer neuen Untersuchung unterworfen und ein neues Mineral Törnebohmit (nach E. A. Törnebohm benannt) beschrieben.

Paragenesis: Bismuthinit, Molybdänit, Kupferkies, Magnetit, Quarz, Bastnäsit, Fluocerit, Aktinolith, Orthit, Cerit, Törnebohmit, selten Linnaeït und Gold nebst den sekundären Mineralien: Malachit, Asphalt, Cuprit(?), Lanthanit, Talk. 3 paragenetische Typen: 1. Cererze, 2. Orthitadern, 3. Aktinolith-Orthitgesteine. Entstehung vermutlich durch metasomatische Kontaktmetamorphose an Kalkstein. Törnebohmit besitzt die Dichte = 4,94, die Härte = $4\frac{1}{2}$ und tritt in Form länglicher hell-olivgrüner Körner, insbesondere in der Nähe der Orthitadern auf. Unregelmäßige Risse sind im Dünnschliff erkenntlich. Lichtbrechung ähnlich der von Cerit um 1,81. $n_\gamma - n_\alpha = 0{,}028$—$0{,}030$; $n_\beta - n_\alpha$ um 0,001. $2E = 49°$.

Dispersion sehr stark $v > \varrho$. Optisch +, zweiachsig.

Pleochroismus mäßig:

n_α = hellrosa bis grüngelb, n_β = bläulichgrün, n_γ = hellrosa.

Absorption $n_\beta > n_\alpha \approx n_\gamma$.

Chemische Zusammensetzung nach R. Mauzelius: $SiO_2 = 22{,}05$; $Ce_2O_3 = 27{,}52$; $(La, Di)_2O_3 = 34{,}85$; $Al_2O_3 = 8{,}55$; $FeO = 1{,}91$; $MnO = 0{,}05$; $MgO = 0{,}49$; $CaO = 0{,}23$; $F_2 = 0{,}29$; Glühverlust = 1,70; Kupferkies = 0,96; unlöslich 0,95; Summe 99,55.

Wird der geringe RO-Gehalt als R_2O_3 berechnet, so erhält man: $SiO_2 : R_2O_3 : H_2O = 0{,}367 : 0{,}289 : 0{,}101 = 4 : 3{,}15 : 1{,}10$, etwa entsprechend $R_2^{III}.R^{III}(OH).(SiO_4)_2$. Im übrigen mit Cerit verwandt.

$BaO.3SiO_2.TiO_2$ Benitoit.

Nachdem F. M. Jaeger (Akad. v. Wetensch. Amsterdam [1915], S. 1207) Lauediagramme von Benitoit mit widersprechenden Symmetrieverhältnissen erhalten hatte, gelang es F. Rinne (Centralbl. f. Min. usw., 1919, S. 193—201 und Ber. math.-phys. Kl. Sächs. Ak. d. Wiss. zu Leipzig, Bd. LXXI [1918], S. 225—226), auf (0001), $(01\bar{1}2)$, $(01\bar{1}1)$ und $(10\bar{1}0)$ Interferenzbilder zu bekommen, die in völliger Übereinstimmung mit der ditrigonal bipyramidalen (trigonal holoedrischen) Symmetrie des Minerals sind. An reflektierenden Strukturflächen wurden bestimmt: 36 Formen $\{h0\bar{h}l\}$, 23 $\{hh\overline{2h}l\}$, 13 $\{hi\bar{k}0\}$, 119 $\{hi\bar{k}l\}$.

Ferrotitanate.

Unter diesem Titel sollen neuere Untersuchungen über die unter dem Namen Ilmenite (rhomboedrisches System) und Titanomagnetite (kubisch) bekannten

Erze mitgeteilt werden. Ch. H. Warren (Economic Geology vol. XIII [1918], S. 419—446) hat eine Reihe von Ferrotitanaten mit dem metallographischen Mikroskop untersucht (von Miask, Nelson County, Arendal, Kragerö, Snarum, Litchfield, Warwick, Wyoming, Lake Sandford, Cumberland, St. Urbain, Egersund, Iserweise, Magnet Cove, Chester Hill). Er unterscheidet verschiedene Typen:

1. Einen homogenen Typus von Ilmenit, vermutlich rhomboedrisch paramorph (rhomboedr. Kl.) kristallisierend. Die älteren Analysen zeigen, soweit sie erhältlich sind, einen bemerkenswerten Überschuß an $FeTiO_3$, dem etwas Fe_2O_3 vermutlich »in fester Lösung« beigemischt ist. Die Mg-reichen Glieder zeigen in der Regel nur wenig Fe_2O_3. Das Miasker Vorkommnis ist zu diesem Typus gehörig.

2. Einen anderen wohldefinierten Typus von Ilmeniten findet man bei St. Urbain (Quebec) und Egersund (Norwegen). Es handelt sich um kristallographische Verwachsungen von »Ilmenit« ($FeTiO_3$) mit Fe_2O_3 (Hämatit) vom Aussehen mikroperthitischer Feldspäte. $FeTiO_3$ überwiegt hier um vieles, die Bauschalzusammensetzung entspricht ungefähr der des homogenen Ilmenits von Miask. Der Washingtonit von Litchfield (Connecticut) und der »Ilmenit« von Kragerö weisen gleiche Struktur auf mit umgekehrtem quantitativem Verhältnis. (Hämatit vorwiegend.)

3. Magnetit-Ilmenitdurchwachsungen werden von Cumberland, dem Iron Mountain von Washington und vom Lake Sanford (New York) konstatiert. Ist bei Typus 2 an Entmischung zu denken, so wird man hier an eutektische Kristallisation erinnert.

Magnetite mit geringem TiO_2-Gehalt (z. B. von Magnet Cove) sind homogen.

A. Lacroix (C. R. Acad. Sc. t. CLXXI [1920], S. 481—485) hat einer ähnlichen Untersuchung die Ferrotitanate von Madagaskar unterworfen. Die titanführenden Erze von Andongovato (Madagaskar) zeigen die perthitische Durchwachsung mit parallelen Achsen von $FeTiO_3$ (von Lacroix mit Crichtonit bezeichnet) und Fe_2O_3. Nicht alle Ilmenite besitzen aber diese Struktur, die Ti-reichen sind meist homogen. Lacroix möchte den Namen Ilmenit beschränken auf homogene Mischkristalle und den Namen Washingtonit den perthitischen Verwachsungen verleihen.

Inhomogene Titanomagnetite (Verwachsungen von Crichtonit mit Magnetit) hat Lacroix in den Gneisen, Pegmatiten und Gabbros von Madagaskar häufig angetroffen. Die Struktur erinnert an die gewisser Meteoreisen.

$CaO \cdot SiO_2 \cdot TiO_2$ Titanit, Sphen.

Wenn nichts anderes bemerkt ist, wird die Aufstellung von Des Cloizeaux angewandt. A. Johnsen (Centralbl. für Mineral. [1918], S. 152—156) unterwarf 5 Sphenkristalle einer Pressung bis 12000 Atmosphären, wobei der Hauptdruck $\perp$ {100} oder {001} oder {102} wirkte. Bereits bei 3000 Atmosphären tritt künstliche Schiebung auf.

$K_1 = (1;\ 1;\ 0{,}41083)$; $K_2 = (\bar{1}31)$; $\sigma_1 = [1\bar{1}0]$. Achsen des Deformationsellipsoides $a = 1{,}343$; $b = 1$; $c = 0{,}745$. Größe der Schiebung $= s = a - c = 0{,}598$. Schon Mügge (N. J. f. Miner. II [1889], S. 98) hatte vermutet, daß die in vielen gesteinsbildenden Titanitkristallen auftretenden annähernd $\parallel$ (221) eingelagerten Zwillingslamellen auf diese Weise entstanden seien.

Titanite mit Schichtenbau, aufgewachsen auf einem Chloritamphibolgestein von Nordmarken, untersuchte A. Hadding (Geol. För. i Stockholm Förh. 36 [1914], S. 319—341) näher. Dichte $= 3{,}431 - 3{,}537$, Kern leichter als Hülle. Die

Messungen führten auf das Achsenverhältnis 0,7510 (± 0,0006) : 1 : 0,8516 (± 0,0015); $\beta = 60^\circ 18' \pm 0^\circ 1'$.

Achsenebene ∥ Symmetrieebene. n_γ/c nach vorn = 47°20'.

Brechungsindizes (Mittelwerte):

$\lambda_{(\mu\mu)}$	n_α	n_β	n_γ	$2V$	n_γ/c
762	—	—	—	35°29'	47°08'
718	1,8656	1,8760	1,9841	34 56	47 11
687	1,8691	1,8789	1,9888	34 21	47 16
656	1,8721	1,8813	1,9938	33 34	47 18
589	1,8802	1,8886	2,0069	31 30	47 24
527	1,8922	1,8993	2,0256	27 53	47 39
486	1,9034	1,9089	2,0446	24 13	48 09
460	1,9124	1,9169	2,0601	20 38	—
431	—	—	—	15 06	48 27

Bei Schichtenbau ist die Lichtbrechung des Kernes niedriger als diejenige der Hülle, der Achsenwinkel des Kernes kleiner als derjenige der Hülle, die Auslöschungsschiefe des Kernes bis zu 9' größer als in der Hülle.

Beobachtete Formen: {100}, {010}, {001}, {110}, {111}, {$\bar{1}$11}, {031}, {$\bar{1}$01}, {$\bar{1}$12}, {$\bar{2}$21}, {114}, {112}, {212}, {131}, {$\bar{1}$31}. Neu für Titanit sind {031} und {$\bar{1}$3$\bar{1}$}.

Titanit von ungewöhnlichem Habitus fand E. T. Wherry (Proceed. U. S. Nat. Museum vol. 51 [1916], S. 81—88) eingewachsen in Datolith vom Delaware River nördlich Lambertville N. J. Er tritt in nadelförmig-radialstrahligen (radiated-acicular) Aggregaten auf, besitzt die Dichte 3,52 und eine gelblichbraune Farbe. (Schwankend von Ridgways 19' *f* gelblichorange, gelbweiß mit 45% weiß, gebrochen mit 32% neutralgrau zu Dresdenerbraun, 17' *k* orangegelb mit 70,5% schwarz, gebrochen mit 58% grau.) Die Härte ist 5. Glanz = »subadamantine; subtransparent«. Unter dem Mikroskop farblos, zweiachsig mit großer Auslöschungsschiefe und mittlerer Brechung von 1,89. Maximale Länge der Nadeln = 2 cm bei einem Durchmesser von 0,1 zu 1 mm. Keine Endbegrenzung, Prismenwinkel 66°30'. Unvollkommene prismatische Spaltbarkeit. Die Analyse ziemlich reinen Materials ergab: $CaO = 27{,}32$; $Fe_2O_3 = 6{,}32$; $TiO_2 = 36{,}40$; $SiO_2 = 29{,}16$; $P_2O_5 = 0{,}42$. Ungewöhnlich ist der große Fe_2O_3-Gehalt, es wird vermutet, daß eine Verbindung $CaFe_2SiO_6$ der gewöhnlichen Titanitsubstanz beigemischt sei. Über die Formenentwicklung des Titanites sind den Referenten folgende weitere Angaben bekannt geworden.

Titanit im Kalkstein des Parainengebietes (A. Laitakari: Petrographie und Mineralogie von Parainen [Pargas] Diss. [1921], Helsinki) zeigt braun bis braunrote und schwarzbraune Farbe. Die Dichte wurde zu 3,411 bestimmt. 3 Formentypen sind vorhanden:

I. Vorherrschende Formen {001}, {110}, untergeordnet {111}, {100}.
II. Vorherrschend {111}, dazu {001}, {110}, {100}.
III. Dünne Tafeln nach {100}.

Titanit von Horky aus der Umgebung von Čáslar (Böhmen) besitzt nach (100) abgeplatteten tafelförmigen Habitus und die Formen: {100}, {010}, {001}, {110}, {310}, {$\bar{1}$11}, {$\bar{2}$21} mit dem neuen Prisma {610} = O_1. Es ist ∢(610)/(010) = 83°53' gem. und 83°47' ber. (B. Ješek: Zeitschr. d. böhm. Mus. [1914] nach N. J. f. Min. [1917], S. 144).

Herrschend sind {001} und {111} bei untergeordneten {110} in den dunkelbraunen bis 1 cm langen Titaniten, die L. H. Borgström von der Skapolithlagerstätte Laurinkari beschreibt. (Bull. Com. géol. Finlande, Nr. **41** [1914], S. 1—30).

Äußerst kleine Kristalle mit {111}, {110} und {100} fand zusammen mit Cristobalit auf einem stark veränderten Sandsteineinschluß P. Ramdohr im Basalt der Blauen Kuppe bei Eschwege (Preußen). (Jahrb. Preuß. Geol. Landes-A. [1919], Bd. XL, Teil 1, Heft 2.) Es wurden gemessen:

$(111):(1\bar{1}1) = 43^\circ 43'$; $(110):(1\bar{1}0) = 66^\circ 11'$; $(110):(111) = 27^\circ 4'$.

Über alpine Sphene und ihre Paragenese siehe J. Koenigsberger (Abhandlungen Bay. Akad. Wiss. math. phys. Kl., Bd. XXVIII, Nr. 10 [1917], Nr. 11 und 12 [1919]).

8 Haupttypen werden unterschieden: H 1: Vorherrschend {102}, {$\bar{1}$12}, dazu {001}, {100}. H 2: Zwilling nach (101), sonst wie H 1. H 3: Vorherrschend {102}, {$\bar{1}$12}, dazu {100}, {001}, {02$\bar{1}$}, {111}, {110}, {$\bar{1}$21}. H 4: Vorherrschend {100}, dazu {102}, {001}, {$\bar{1}$12}. H 5: Vorherrschend {$\bar{1}$12}, {102} und {110}, dazu {111}, {100}, {001}, {021} und etwa {$\bar{1}$32}, {132}. H 6: Vorherrschend {021}, {102}, {$\bar{1}$12}, dazu {110}, {111}, {100}, {001}. H 7: {100}, {111}, {001}. H 8: {102}, {021} mit {100}, {001}, wobei ersteres vorherrscht. Viele Einzelheiten bringen die Originale.

Gesteinsbildenden Titanit beschrieb etwas näher P. Eskola (Bull. Comm. Géol. de Finlande, Nr. 40 [1914]) aus dem Granodiorit der Orijärvi-Region. Er ist kakaobraun, häufig polysynthetisch verzwillingt, mit $2E = + 52^\circ$ (Kleinsche Lupe), der Achsendispersion $\varrho > v$ und der Absorption $n_\alpha > n_\beta \approx n_\gamma$.

$CaO \cdot TiO_2$ Perowskit.

Bis einige Millimeter große oktaedrische Kristalle mit eisenschwarzem Metallglanz finden sich nach E. S. Larsen und J. F. Hunter in einem Melilithgestein von Gunnisson County, Col. (Journ. Wash. Akad. of Sc. [1914], vol. 4, S. 473 bis 479). Sie sind durch polysynthetische Zwillingsbildung doppelbrechend und pleochroitisch. Mittleres $n = 2{,}34$, Doppelbrechung $= 0{,}002$.

Brannerit. Uranreiches Titanat.

Frank L. Hess und Roger C. Wells (Journ. Frankl. Inst., vol. CLXXXIX (2) [1920], S. 225—237) beschrieben ein neues Mineral aus den Goldseifen nahe Kelly Gulch, Stanley Basin, zentrales Idaho. Die Seifen liegen in der Nachbarschaft von Graniten, die von Pegmatiten durchsetzt werden.

Dichte $= 4{,}50$—$5{,}43$. Farbe glänzendschwarz mit bräunlichgelbem Verwitterungsüberzug. Härte $= 4{,}5$. Bruch muschelig. In Form opaker Körner und prismenähnlicher Kristalle, wahrscheinlich als Paramorphose nach einer tetragonalen oder rhombischen Form. Radioaktiv. Die Radioaktivität steigt mit dem spezifischen Gewicht. Jetzt isotrop mit $n_{Li} = 2{,}26 \pm 0{,}02$ und $n_{Na} = 2{,}30 \pm 0{,}02$ nach Larsen. Eine Analyse von Wells ergab: $SiO_2 = 0{,}6$; $TiO_2 = 39{,}0$; $FeO = 2{,}9$; $CaO = 2{,}9$; $UO_2 = 10{,}3$; $UO_3 = 33{,}5$; $ThO_2 = 4{,}1$; $Ce_2O_3 =$ nichts; Y_2O_3 usw. $= 3{,}9$; $ZrO_2 = 0{,}2$; $PbO = 0{,}2$; $BaO = 0{,}3$; $SrO = 0{,}1$; $H_2O = 2{,}0$; $CO_2 = 0{,}2$; Fe_2O_3, Al_2O_3, P_2O_5 in Spuren; Summe $= 100{,}2$. Helium wies Wells ebenda, 1920, S. 779—780, nach.

Die Analyse wird berechnet als $(Ca, Fe, UO, TiO)TiO_3 + (Th, Zr, UO)(TiO_3)_2 + Yt_2(TiO_3)_3 + H_2O$ mit den approximativen Verhältnissen 6 : 8 : 1 : 3. Uranreicher

als Delorenzit. In dieser Arbeit findet sich auf den Seiten 233—236 eine hübsche Zusammenstellung der chemischen Verhältnisse der bis jetzt bekannten komplexen Uranmineralien. Nach abnehmendem Urangehalt geordnet sind es: Uraninit, Pechblende, Brannerit, Betafit, Pilbarit, Blomstrandit, Mackintoshit, Samiresit, Polykras, Ampangabeit, Annerödit, Hatchettolit, Nohlit, Plumboniobit, Samarskit, Euxenit, Delorenzit, Wiikit, Vietinghofit, Fergusonit, Pyrochlor, Blomstrandit II, Hielmit, U-armer Samarskit, Sipylit, Naëgit, Priorit, Yttrokrasit, Yttrotantalit, Mikrolith, Zirkelit, Yttrialit, Risorit.

$3\,ZrO_2 . 2\,TiO_2 . 2\,H_2O$ Oliveirait.

(Genannt nach dem brasilianischen Geologen F. P. Oliveira). Ein mit Euxenit vergesellschaftetes Mineral von grünlichgelber Farbe. Es tritt in radialfaserigen Massen auf. (T. H. Lee Revist. Soc. Brasil. Sci., Nr. 1, S. 31, zitiert nach Min. Mag. [1919]).

Der **Orvillit** (ebenda) von der ungefähren Zusammensetzung $8\,ZrO_2 . 6\,SiO_2 . 5\,H_2O$ ist wohl nur ein zersetzter Zirkon.

Wasserfreie Alumosilikate ein- und zweiwertiger Elemente mit ihren Verwandten.

$K_2O . Al_2O_3 . SiO_2$.

Beim Zusammenschmelzen von SiO_2, Al_2O_3, KF über einem Bunsenbrenner erhielt N. L. Bowen (Am. Journ. of Sc. vol. XLIII [1917], S. 115—132) neben rhombischem Kalinephelin etwa 5% isotrope Oktaeder von der Lichtbrechung um 1,540. Die Analyse des Gemisches macht es wahrscheinlich, daß es sich um $K_2O . Al_2O_3 . SiO_2$ handelt, das schon Weyberg (Centralbl. f. Min. [1908], S. 329) beschrieben hat.

$K_2O . Al_2O_3 . 2\,SiO_2$ und $Na_2O . Al_2O_3 . 2\,SiO_2$. Kali- und Natronnephelin.

Eine gründliche Untersuchung der Schmelzprodukte dieser Zusammensetzung verdankt man N. L. Bowen (Am. Journ. of Sc. vol. XLIII [1917], S. 115—132).

Glas von der Zusammensetzung $Na_2O . Al_2O_3 . 2\,SiO_2$ kristallisiert bei Temperaturen unter $1248^\circ \pm 5^\circ$ als hexagonaler Nephelin, bei Temperaturen über 1248° als vermutlich trikliner Carnegieït. Carnegieït schmilzt bei 1526°. Reiner Natronnephelin ist hexagonal negativ mit $\omega = 1{,}537 \pm 0{,}002$ und $\varepsilon = 1{,}533 \pm 0{,}002$. Die Dichte bei $21^\circ = 2{,}619$. Carnegieït zeigt immer eine komplizierte polysynthetische Viellingsbildung, ähnlich der Mikroklinstruktur. Ob er triklin, rhombisch oder monoklin ist, konnte nicht festgestellt werden. $n_\gamma = 1{,}514 \pm 0{,}002$; $n_\alpha = 1{,}509 \pm 0{,}002$. Zweiachsig, negativ mit $2\,V = 12—15^\circ$. Dichte bei $21^\circ = 2{,}513$. Glas der Natronnephelinzusammensetzung hat $n = 1{,}510 \pm 0{,}002$.

Bei raschem Zusammenschmelzen der Substanzen des Kalinephelins in einem Iridiumtiegel erhält man nach dem Abkühlen hexagonalen Kalinephelin, sogenannten Kaliophilit oder Phacellit, vielleicht nicht ganz von der Zusammensetzung $K_2O . Al_2O_3 . 2\,SiO_2$, da Kali leicht verdampft. $\omega = 1{,}532 \pm 0{,}002$, $\varepsilon = 1{,}527 \pm 0{,}002$.

Mit Kaliumwolframat als Flußmittel entstehen schon bei 1300° gute Kristalle. (Hexagonales Prisma und Basis, nur gelegentlich mit Bipyramide).

Bei der Herstellung nach dem 1. Verfahren erscheinen oft polysynthetisch verzwillingte Kristalle, die vermutlich rhombisch pseudohexagonal sind und Durchdringungszwillinge bilden, derart, daß die sechseckigen Querschnitte in 6 paar-

weise gleich auslöschende Sextanten zerfallen. (Ähnlich Aragonit). Gleiche Kristalle erhält man nach dem Verfahren von Duboine beim Zusammenschmelzen von SiO_2, Al_2O_3 und KF über einer Bunsenflamme (siehe vorhergehenden Abschnitt).

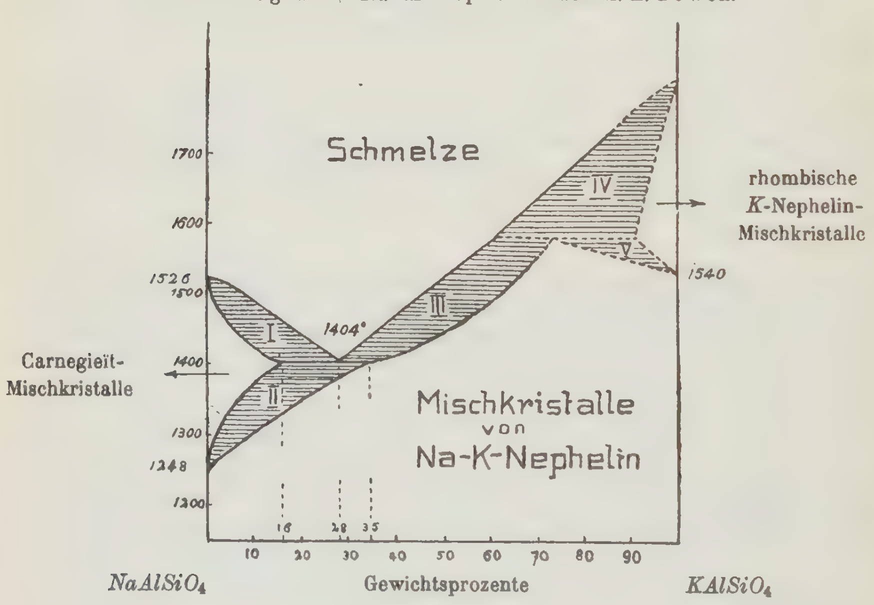
$n_\gamma = 1{,}536$, $n_\alpha = 1{,}528$. $2V = 39^\circ \pm 3^\circ$. Optisch negativ.

Glas von der ungefähren Zusammensetzung $K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2\,SiO_2$ hat $n = 1{,}508 \pm 0{,}002$. $K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2\,SiO_2$ tritt somit in ebenfalls zwei Modifikationen auf. Experimente machen es wahrscheinlich, daß die hexagonale Form bei Temperaturen bis etwa 1540° stabil ist, die rhombische darüber.

Die Untersuchung des Schmelzdiagrammes K-Na-Nephelin bereitete große Schwierigkeiten wegen der geringen Differenz der Brechungsindizes. Auch verdampft selbst aus Kalinephelin bei höheren Temperaturen Kali. Diagramm Fig. 1 zeigt die Resultate. Die punktierten Linien sind durch Experimente wenig sichergestellt, jedoch theoretisch zu erwarten.

Fig. 1.

Schmelzdiagramm Na-K-Nephelin nach H. L. Bowen.



I. Carnegieïtmischkristalle + Schmelze.
II. Carnegieïtmischkristalle + Nephelinmischkristalle.
III. Schmelze + Nephelinmischkristalle.
IV. Schmelze + rhomb. K-Nephelinmischkristalle.
V. Hexag. Nephelinmischkristalle + rhomb. K-Nephelinmischkristalle.

Über das Schmelzdiagramm Natron-Nephelin(Carnegieït)-Anorthit ist in dieser Zeitschrift (Bd. 55 [1915—20], S. 394) bereits berichtet worden. Nach den Untersuchungen Bowens wird man zweckmäßig die natürlichen Nepheline in erster Linie als Mischkristalle von $[SiO_4]AlNa$, $[SiO_4]AlK$, $[SiO_6 \cdot SiO_2]Al_2Ca$,

$[SiO_4 . SiO_2 . SiO_2] AlNa$ aufzufassen haben; möglich ist, daß H_2O die Alkalioxyde bis zu einem gewissen Grad ersetzen kann. Eine Zusammenstellung von natürlichen Nephelinanalysen, nach diesem Schema berechnet, findet sich in Bowens Arbeit.

Über hydrothermale synthetische Nepheline (Na- und besonders K-Nepheline) finden sich viele Angaben in J. Koenigsberger und W. J. Müller (N. Jahrb. f. Min. B.-Bd. XLIV [1921], S. 402—459), M. Schlaepfer (Vierteljahrsschr. d. nat. Gesellschaft Zürich 59 [1914], S. 43—94), P. Niggli und M. Schlaepfer (Z. f. anorg. Chemie 87 [1914], S. 52—80).

Auch G. W. Morey (Journ. Am. Chem. Soc. XXXVI [1914], S. 217) stellte hydrothermal Kaliophilit her, währenddem P. Niggli (Z. f. anorg. Chemie 98 [1916], S. 241—326) aus Karbonat-Silikatschmelze bei 900°—1000° Kalinephelin kristallisieren ließ.

Für Kalinephelin hydrothermaler Bildung aus reinen Kalisystemen werden angegeben: $\omega = 1{,}528—1{,}533$.

Z. B. $\omega = 1{,}530$, $\varepsilon = 1{,}525$ oder $\omega = 1{,}522$, $\varepsilon = 1{,}518$.

Erhitzen scheint (nach Koenigsberger) den Brechungsexponenten oft etwas zu erhöhen, z. B. von 1,528 auf 1,535 (? Umwandlung in den rhombischen Kalinephelin oder Wasserabgabe).

Der Habitus ist variabel von dünnen hexagonalen Blättern über Tonnenform zu schlanken Säulen. Nach Niggli hängt im Schmelzfluß die Ausbildung offenbar von der Schmelzzusammensetzung ab.

Koenigsberger erhielt oft Durchkreuzungszwillinge und knäuelartige Verwachsungen. Er bestimmte das spezifische Gewicht des Kalinephelins zu 2,528.

Der hydrothermale Nephelin aus Kali-Natronsystemen ist ähnlich reinem Natronnephelin. $\omega = 1{,}528$ oder $1{,}534—1{,}539$. In einzelnen Versuchen wurde auf der Basis Sektoreneinteilung wahrgenommen (Koenigsberger). Andere Produkte zeigten im Kern $\omega = 1{,}527$, am Rand 1,534; auch gibt der Mischkristallbildung entsprechend ein und dieselbe Synthese im gemischten Alkalisystem Nepheline von verschiedener Brechung ($\omega = 1{,}515—1{,}535$ usw.). Als untere Bildungstemperatur gibt Koenigsberger für Nephelin etwa 330° an, bei Gegenwart freier CO_2 scheint Kalinephelin nicht existenzfähig zu sein.

Was die Zusammensetzung der natürlichen Nepheline betrifft, so sei zunächst an die Arbeit von F. Zambonini (diese Zeitschr. Bd. 55, S. 132—155 und Atti R. Accad. d. scienze fis. e mat. di Napoli (2) 16 [1914]) erinnert. Eine neue Untersuchung des Nephelines in Hohlräumen des trachytischen Phonolithes vom Monte Ferru, Sardinien, stammt von H. S. Washington und H. E. Merwin (Journ. Wash. Acad. of Sc. vol. V [1915], S. 389—391). Es handelt sich um gedrungene Prismen, die vertikal gestreift sind, mit Basis, $\{10\bar{1}1\}$, $\{10\bar{1}2\}$, $\{20\bar{2}1\}$.

	Mittelwert	Grenzen	Komplement (∠ zu Basis)	
$(10\bar{1}0):(10\bar{1}1)$	45° 49′	45° 39′—45° 58′	44° 10′ gem.	40° 11′ ber.
$(10\bar{1}0):(10\bar{1}2)$	27 10	26 55 —27 18	62 51 gem.	62 47 ber.
$(10\bar{1}0):(20\bar{2}1)$	64 10	63 30 —64 20	25 50 gem.	25 55 ber.

Daraus wurde bestimmt $a:c = 1:0{,}841$, wesentlich höher als vom Monte Somma und den Alban Hills (0,8386 bzw. 0,834).

Der gleiche Nephelin vom Monte Ferru zeigt:

$$\omega = 1{,}532—3; \quad \varepsilon = 1{,}529; \quad \omega - \varepsilon = 0{,}0026.$$

Abzüglich unlöslicher Substanz ergab die Analyse:

$$SiO_2 = 43{,}34; \quad Al_2O_3 = 33{,}45; \quad Fe_2O_3 = 2{,}60; \quad CaO = 0{,}87;$$
$$Na_2O = 16{,}28; \quad K_2O = 3{,}46.$$

Nephelin eines metamorphen Blockes aus dem Parco Chigi (Ariccia) der Monti Albani untersuchte F. St. Starrabba (Rivista di Mineralogia e Cristallografia Ital. vol. XLVIII [1917]).

Dichte 2,65 bei 21°. Prismatisch-tafelig mit $\{0001\}$, $\{10\bar{1}0\}$, $\{11\bar{2}0\}$, $\{20\bar{2}1\}$, $\{10\bar{1}1\}$.

	Mittelwert	Grenzen	Berechnet nach Kokscharow
$\{0001\}:\{10\bar{1}1\}$	44° 2′	43° 54½′—44° 8′	44° 5⅓′
$\{0001\}:\{20\bar{2}1\}$	62 35	62 33½ —62 37½	62 42
$\{0001\}:\{10\bar{1}0\}$	89 58	89 56 —90 3	90
$\{10\bar{1}0\}:\{11\bar{2}0\}$	30 5	30 2 —30 8	30
$\{10\bar{1}0\}:\{01\bar{1}0\}$	60	—	60
$\{10\bar{1}0\}:\{10\bar{1}1\}$	45 56	45 53 —46 1½	45 54⅔
$\{10\bar{1}0\}:\{20\bar{2}1\}$	27 22	27 22 —27 22	27 18

Über die optischen Verhältnisse gibt folgende Tabelle Auskunft:

λ	ω	ε	$\omega-\varepsilon$
760	1,5366	1,5332	0,0034
721	1,5375	1,5341	0,0034
623	1,5403	1,5369	0,0034
589	1,5417	1,5382	0,0035
486	1,5480	1,5443	0,0037

Chemische Zusammensetzung: SiO_2 = 42,57, Al_2O_3 = 33,58, Fe_2O_3 = 0,68, CaO = 2,15, MgO = 0,06, Na_2O = 14,48, K_2O = 5,73, SO_3 = 0,29, H_2O = 0,15, Cl_2 = Spur, Summe = 99,69. Der Nephelin läßt sich gut auf die Nephelin-Albit- und Anorthitmoleküle berechnen.

Lauediagramme des Nephelins, die F. Rinne (Centralbl. f. Min. [1919] S. 129—133 und Ber. math.-phys. Kl. Sächs. Akad. d. Wiss. Leipzig, Bd. LXXI [1918], S. 225—226) aufgenommen hat, bestätigen die hexagonal pyramidale Symmetrieklasse (bzw. ununterscheidbar von hexagonal bipyramidal).

Berichtigungen.

Seite 111, Zeile 18 v. u. lies P. W. Bridgman statt Bridgeman.
» 221, » 5 v. o. lies $LiCu_2Cl_3$ statt $Li_2Cu_2Cl_3$.
» 127, » 7 und 8 v. o. Der Name Minasit ist zurückgezogen worden (Gemenge); Schanjawskit enthält SiO_2 und gehört wohl richtiger zu Allophan.
» 544, » 11 v. u. lies »MgO« statt »Mg«.
» 544, » 4 v. u. » »Hinden« statt »Hinder«.
» 547, » 21 v. u. » »grüne« statt »grüner«.
» 548, » 4 v. u. » »Imerinit« statt »Imerimit«.
» 550, » 17 v. u. » »Sahlbom« statt »Sahlborn«.
» 552, » 13 v. o. » »Xanthophyllit« statt »Xenthophyllit«.
» 552, » 13 u. 14 v. o. lies »Riversideït« statt »Riverideït«.

Mitteilung der Redaktion.

Der Herausgeber ersucht die Mitarbeiter dringend, alle Manuskripte in leserlicher Schrift, in Form einseitig beschriebener Blätter, druckfertig einzusenden und allfällige Figuren sauber gezeichnet beizulegen, so, daß sie zur Reproduktion (mit Ausnahme der Beschriftung) direkt verwendet werden können. Es muß alles versucht werden, den Preis der Zeitschrift zu erniedrigen.

Es hat sich gezeigt, daß der Referatenteil in der in Bd. 56 durchgeführten Anordnung sich auf vermutlich drei Bände verteilen wird, bis wieder mit den Elementen begonnen werden kann. Es hat eine derartige maximal dreijährige Verzögerung in der Berichterstattung manches für sich. Gewisse Fragen haben sich in der Zwischenzeit abgeklärt. Paralleluntersuchungen können im Zusammenhang referiert werden.

Nach wie vor ist der Herausgeber bestrebt, alle neuen Daten über Kristallarten darin zu referieren, derart, daß diese Referate, die von der neuen Serie an eine besondere Paginierung bekommen werden, die Handbücher ständig ergänzen. Möglich ist dies nur, wenn von allen Neuerscheinungen dem Redakteur Sonderabdrücke zukommen, und wenn die Herren Kollegen den Herausgeber auf allfällige Mängel aufmerksam machen. Besonders dankbar würde begrüßt werden, wenn die Herren Kollegen ihre Mitarbeiter veranlassen würden, für den Referatenteil Auszüge einzusenden, die der hier befolgten Berichterstattung entsprechen. Man wird verstehen, daß diese Berichterstattung die Kraft eines Einzelnen, der im Lehramte steht, sonst zu übersteigen droht. Ausführlichere Inhaltsverzeichnisse als das, welches diesem Band beigegeben ist, werden am Serienschluß (von drei zu drei Bänden) erscheinen.

Zürich, Neujahr 1922.

P. Niggli.

Autorenregister.

Sachregister.

(Verzeichnis der besprochenen Kristallarten.)

A.

D.

E.

J.

K.

L.

O.

P.

Q.

R.

S.

U.

V.

W.

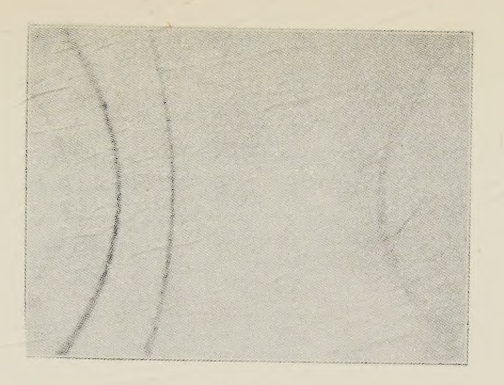
X.

Y.

Z.

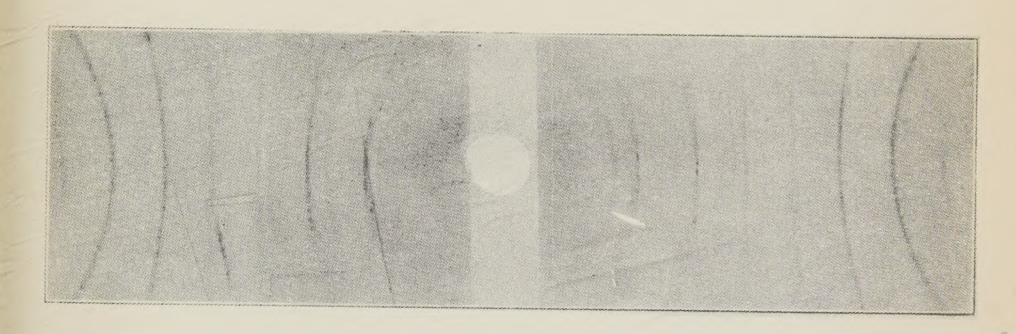
Druck von Breitkopf & Härtel in Leipzig.

Eintrittsstelle des primären Strahlenbündels

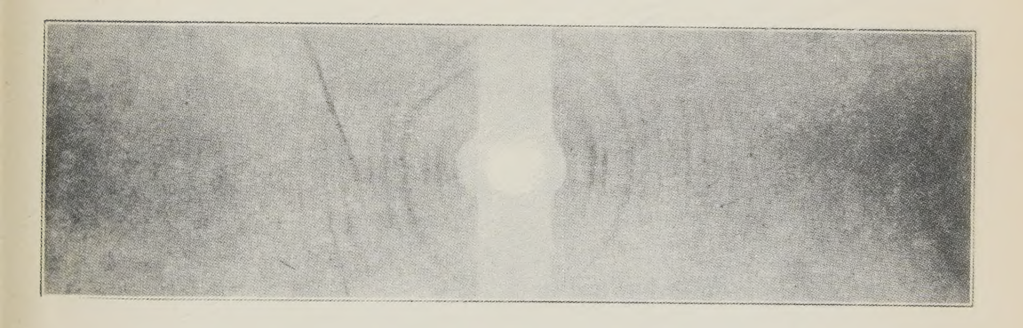


Austrittsstelle des primären Strahlenbündels

Film 1



Film 2



Film 3

O. Pauli, *Debye-Scherrer-Methode*

Verlag von Wilhelm Engelmann in Leipzig





